

OLIGOPHENYLETHENE UND
DIPHENYLDIAZEN ALS LIGANDEN IN EIN-
UND MEHRKERNIGEN RUTHENIUMVINYL-
KOMPLEXEN



DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV
– Chemie und Pharmazie –

der Universität Regensburg

vorgelegt von:

Michael A. Linseis aus Landshut

2013

Die Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. Rainer Winter

Promotionsgesuch eingereicht am: 15. August 2013

Kolloquiumstermin: 11. Oktober 2013

Prüfungsausschuß:	Vorsitz	:	Prof. Dr. Henri Brunner
	1. Gutachter	:	Prof. Dr. Rainer Winter
	2. Gutachter	:	Prof. Dr. Manfred Scheer
	3. Prüfer	:	Prof. Dr. Burkhard König

Für Emilia & Tine

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Kommunikation über Rutheniumvinyl-substituierte Diphenylethene	11
2.1. Einleitung	11
2.2. Synthese und Charakterisierung	15
2.2.1. Synthese der Liganden	17
2.2.1.1. Darstellung von <i>E-St</i>	17
2.2.1.2. Darstellung von <i>Z-St</i>	21
2.2.1.3. Darstellung von <i>Z-Cyclo</i>	23
2.2.1.4. Darstellung von <i>E-Mono/Z-Mono</i>	26
2.2.1.5. NMR-spektroskopische Charakterisierung	27
2.2.2. Synthese der Rutheniumvinyl-substituierten Diphenylethene	28
2.2.2.1. NMR-spektroskopische Charakterisierung	29
2.2.3. Einkristallstrukturanalyse	33
2.2.3.1. Molekülstruktur von <i>KS-E</i> im Kristall.	35
2.2.3.2. Molekülstruktur von <i>KS-mono</i> im Kristall.	38
2.2.3.3. Molekülstruktur von <i>Z-St-Br</i> im Kristall	42
2.2.3.4. Molekülstruktur von <i>KS-Z</i> im Kristall	45
2.2.3.5. Molekülstruktur von <i>Z-Cyclo</i> im Kristall.	50
2.2.3.6. Molekülstruktur von <i>KS-cyclo</i> im Kristall	53
2.2.4. Spektroskopische Untersuchungen	58
2.2.4.1. <i>IR/Raman</i> -spektroskopische Charakterisierung	59
2.2.4.2. <i>UV/Vis</i> -spektroskopische Charakterisierung	62
2.3. Elektrochemische Untersuchung	67
2.3.1. Voltammetrische Untersuchungen	67
2.3.1.1. Digitale Simulation der Cyclovoltammogramme	75
2.3.2. Spektroelektrochemische Untersuchungen	79
2.3.2.1. <i>IR</i> -Spektroelektrochemie	79
2.3.2.2. <i>UV/Vis/NIR</i> -Spektroelektrochemie	86

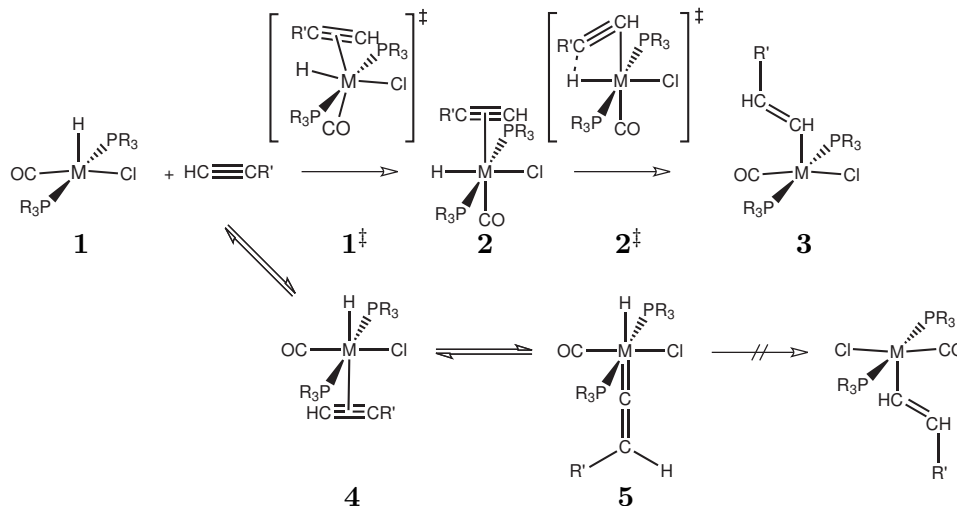
2.3.2.3.	<i>ESR</i> -Spektroskopie	90
2.3.3.	Untersuchung zur Isomerisierung der (<i>Z</i>)-Diphenylethen-Kationen	93
2.3.4.	Nichtlineare Kurvenanpassung der Spektren der Radikalkationen	102
2.3.4.1.	<i>IR</i> -Spektroelektrochemie	102
2.3.4.2.	<i>UV/Vis/NIR</i> -Spektroelektrochemie	106
2.4.	Zusammenführende Diskussion	115
2.5.	Zusammenfassung	122
3.	Kommunikation über Rutheniumvinyl- und Dialkylamino-substituierte (<i>E</i>)-Diphenyldiazene	127
3.1.	Einleitung	127
3.2.	Synthese und Charakterisierung	130
3.2.1.	Synthese der unterschiedlich substituierten Diphenyldiazene . . .	131
3.2.2.	NMR-spektroskopische Charakterisierung	131
3.2.3.	Einkristallstrukturanalyse	133
3.2.3.1.	Molekülstruktur von KA-VA im Kristall	133
3.2.4.	Spektroskopische Untersuchungen	136
3.2.4.1.	<i>IR</i> -spektroskopische Charakterisierung	136
3.2.4.2.	<i>UV/Vis</i> -spektroskopische Charakterisierung	138
3.3.	Elektrochemische Untersuchungen	142
3.3.1.	Voltammetrische Untersuchungen	142
3.3.1.1.	Digitale Simulation der Cyclovoltammogramme	146
3.3.2.	<i>IR</i> -spektroelektrochemische Untersuchungen	148
3.3.2.1.	Nichtlineare Kurvenanpassung der <i>IR</i> -Spektren	153
3.3.3.	<i>UV/Vis/NIR</i> -spektroelektrochemische Untersuchungen	154
3.3.3.1.	Nichtlineare Kurvenanpassung der <i>UV/Vis/NIR</i> -Spektren	158
3.4.	Thermische (<i>Z</i>)/(<i>E</i>)-Isomerisierung von Z-AB-AE	161
3.5.	Quantenchemische Berechnungen	169
3.5.1.	Unterstützung der Ergebnisse der thermischen Isomerisierung . .	169
3.5.2.	Unterstützung der Ergebnisse der gemischtvalenten Radikalkationen	171
3.5.2.1.	<i>IR</i> -Spektroskopie	178
3.5.2.2.	<i>UV/Vis/NIR</i> -Spektroskopie	182
3.6.	Zusammenführende Diskussion der Eigenschaften der Diphenyldiazene .	188
3.6.1.	Thermische (<i>Z</i>)/(<i>E</i>)-Isomerisierung von Z-AB-AE	188

3.6.2.	Ursprung der Zersetzungsprodukte während der <i>UV/Vis/NIR-SEC</i>	190
3.6.3.	Diskussion der gemischtvalenten Radikalkationen	193
3.6.4.	Vergleichende Diskussion der Eigenschaften	201
3.7.	Zusammenfassung	206
4.	Kommunikation über Rutheniumvinyl-substituierte Tetraphenylethene	211
4.1.	Einleitung	211
4.2.	Synthese und Charakterisierung	216
4.2.1.	Synthese der organischen Ausgangsverbindungen	216
4.2.1.1.	Synthese von TPE-E	217
4.2.1.2.	Synthese von TPE-Z	219
4.2.1.3.	Synthese von TPE-gem	221
4.2.1.4.	Synthese von TPE-mono	222
4.2.1.5.	Synthese von TPE-tri	223
4.2.1.6.	NMR-spektroskopische Charakterisierung	224
4.2.2.	Synthese der Rutheniumvinyl-substituierten Tetraphenylethene.	227
4.2.2.1.	NMR-spektroskopische Charakterisierung	228
4.2.3.	Spektroskopische Untersuchung	231
4.2.3.1.	<i>IR</i> -spektroskopische Charakterisierung	231
4.2.3.2.	<i>UV/Vis</i> -spektroskopische Charakterisierung	234
4.2.4.	Einkristallstrukturanalyse	238
4.2.4.1.	Molekülstruktur von KT-mono im Kristall	238
4.2.4.2.	Molekülstruktur von KT-E im Kristall	242
4.3.	Elektrochemische Untersuchung	246
4.3.1.	Voltammetrische Untersuchungen	246
4.3.1.1.	Digitale Simulation der Cyclovoltammogramme	252
4.3.1.2.	Abhängigkeit der Voltammogramme von der Leitsalz- konzentration	254
4.3.2.	<i>IR</i> -spektroelektrochemische Untersuchungen	257
4.3.2.1.	Nichtlineare Kurvenanpassung der <i>IR</i> -Spektren	264
4.3.3.	<i>UV/Vis/NIR</i> -spektroelektrochemische Untersuchungen	268
4.3.3.1.	Nichtlineare Kurvenanpassung der <i>UV/Vis/NIR</i> -Spektren	277
4.4.	Zusammenführende Diskussion	280
4.4.1.	Diskussion der Isomerisierung der Kationen von KT-E/Z	280

4.4.2. Diskussion der cyclovoltammetrischen Ergebnisse	287
4.4.3. Diskussion der elektronischen Wechselwirkung	290
4.5. Zusammenfassung	297
5. Zusammenfassung	301
6. Experimenteller Teil	309
6.1. Generelle experimentelle Methoden	309
6.1.1. Physikalische Messtechnik	309
6.1.2. Arbeitstechniken und Lösungsmittel	312
6.2. Synthesen der Diphenylethene	313
6.2.1. (<i>Z</i>)-disubstituierte Diphenylethene	313
6.2.2. (<i>E</i>)-disubstituierte Diphenylethene	316
6.2.3. Fixierte (<i>Z</i>)-disubstituierte Diphenylethene	321
6.2.4. Einfach substituierte Diphenylethene	326
6.2.5. Rutheniumvinyl-substituierte Diphenylethene	327
6.3. Synthese der Tetraphenylethene	331
6.3.1. (<i>E</i>)-disubstituierte Tetraphenylethene	331
6.3.2. (<i>Z</i>)-disubstituierte Tetraphenylethene	337
6.3.3. Geminal disubstituierte Tetraphenylethene	343
6.3.4. Einfach substituierte Tetraphenylethene	346
6.3.5. Dreifach substituierte Tetraphenylethene	349
6.3.6. Rutheniumvinyl-substituierte Tetraphenylethene	352
6.4. Synthese der unterschiedlich substituierten Diphenyldiazene	357
A. Anhang	361
A.1. Rutheniumvinyl-substituierte Diphenylethene	361
A.2. Unterschiedlich substituierte (<i>E</i>)-Diphenyldiazene	365
A.3. Kristallstrukturdaten	377
Literaturverzeichnis	381
Abbildungsverzeichnis	408
Tabellenverzeichnis	412
Verzeichnis der Schemata	415
Abkürzungsverzeichnis	417
Danksagung	419

1. Einleitung

Vinylkomplexe $[\text{MCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2\text{L}(\text{CH}=\text{CH}-\text{R})]$ des Rutheniums und Osmiums sind seit den Arbeiten von Torres *et al.* und der Gruppe um Werner bekannt.¹⁻³ Sie werden durch die Hydorruthenierung eines zumeist terminalen Alkins mit den jeweiligen Hydridkomplexen $[\text{MClH}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2(\text{L})]$ dargestellt ($\text{M} = \text{Ru}$ oder Os). L steht dabei für eine freie Koordinationsstelle, einen weiteren Phosphanliganden oder einen anderen schwach gebundenen σ -Donor-Liganden, wie z.B. Pyridin oder MeCN.⁴⁻⁶ Aufgrund der *trans*-Selektivität der Insertion in die $\text{M}-\text{H}$ -Bindung, welche durch Deuterierungsexperimente mit $\text{M}-\text{D}$ -Komplexen und deuterierten Alkinen belegt ist,⁷ wurde ursprünglich eine Reaktionssequenz angenommen, bei der das Alkin unter Dissoziation des Liganden L an die freie Koordinationsstelle *trans* zum Hydridliganden koordiniert. Nach einer Isomerisierung des Komplexes, wobei das η^2 -gebundene Alkin in *cis*-Position zum Hydridliganden bindet, verläuft die Reaktion über einen viergliedrigen Übergangszustand.⁸ Diese postulierte Isomerisierung des Komplexes konnte experimentell nicht belegt werden. Der Mechanismus der Reaktion konnte erst 2001 durch die Arbeiten von Caulton und Eisenstein eindeutig aufgeklärt werden.⁹ Die Reaktion verläuft nicht durch η^2 -Koordination des Alkins an die freie Koordinationsstelle *trans* zum Hydridliganden. Dieser Reaktionspfad, dargestellt in Schema 1.1 auf der nächsten Seite, endet in einer Sackgasse. Bei den Osmium-Verbindungen kann das Produkt dieses Reaktionspfades, der Vinyliden-Komplex (**5**), wie auch sein Vorläufer der η^2 -Alkinkomplex (**4**), zu Beginn der Reaktion NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Beide Spezies stellen jedoch keine Zwischenstufe auf dem Weg zum Vinylkomplex dar, sondern sind das Produkt einer reversiblen Konkurrenzreaktion. Marchenko *et al.* schlugen mithilfe quantenchemischer Berechnungen einen alternativen Mechanismus vor.⁹ Zeitgleich mit der Annäherung des Alkins in dem durch Phosphan-, Chloro- und Hydrido-Liganden gebildeten Quadranten findet eine Umlagerung des Komplexes statt. Der Übergangszustand (**1**[‡]) weist eine nur geringfügig höhere Energie auf als die beiden getrennten Edukte. Die Spaltung der $\text{M}-\text{H}$ -Bindung findet über den viergliedrigen Übergangszustand (**2**[‡]) statt, wodurch die *anti*-Markovnikov-Selektivität der Bildung des Vinylkomplexes erklärt werden kann.

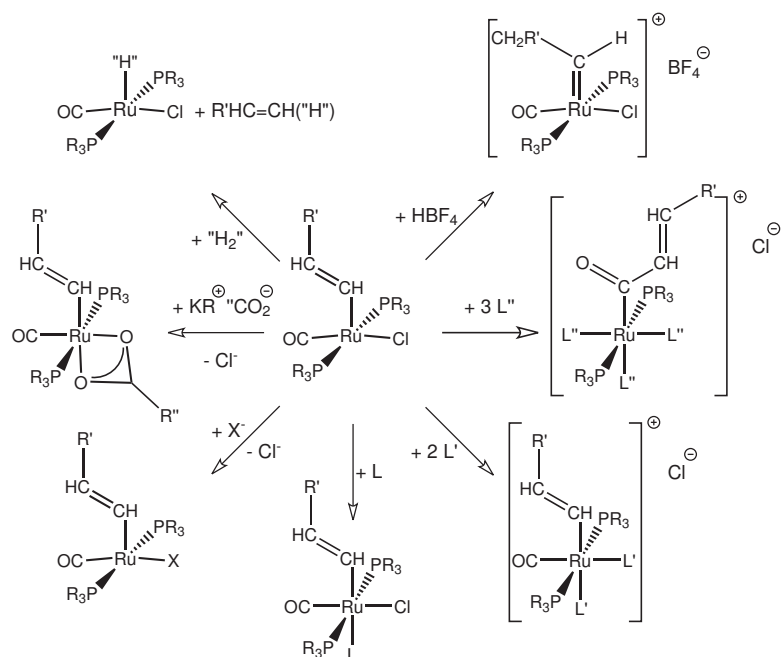
Schema 1.1: Mechanismus der Hydrometallierung terminaler Alkine mit Ruthenium- oder Osmiumhydrid-Komplexen.

Die Vinyliden-Nebenreaktion wird überwiegend bei den Osmium-Verbindungen beobachtet. Bei den Ruthenium-Verbindungen ist die Assoziationskonstante des Komplexes (**4**) zu gering, was auf die geringere Elektronendonorfähigkeit des Rutheniums gegenüber seinem schwereren Homologen Osmium zurückgeführt werden kann.⁹ Dies erklärt die schnelle Reaktion der Rutheniumhydrid-Komplexe insbesondere mit sterisch anspruchswenigen Aryl substituierten terminalen Alkinen. Diese zeigen schon bei tiefen Temperaturen von $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von wenigen Minuten eine vollständige Umsetzung zu den Vinylverbindungen. Die Rutheniumvinyl-Komplexe sind das stabilste Produkt der Reaktion von Rutheniumhydrid-Komplexen und Alkinen. Die β -Eliminierung findet im Gegensatz zu den σ -Alkylkomplexen, welche durch Insertion von Alkenen gebildet werden, bei Raumtemperatur nicht statt. Erst bei höheren Temperaturen oberhalb von $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird auch bei den Vinylkomplexen eine Freisetzung des Hydridkomplexes unter Umkehrung der Bildungsreaktion möglich. Dies erlaubt auch den Einsatz des Systems als Katalysator für die Darstellung Silizium- oder Germanium-substituierter Alkine.^{10,11}

Die hohe katalytische Aktivität von Komplexen mit dem grundlegenden Aufbau $[\text{RuClX}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2\text{L}]$ zeigt sich insbesondere bei Hydrierungsreaktionen. Mit Hydrid-Komplexen dieses Typs gelingt z.B. die katalytische Dehydrogenierung von Isopropanol zu Aceton.¹² Daher werden auch Rutheniumvinyl-Zwischenstufen bei der katalytischen Hydrierung bzw. Hydrosilylierung von Alkinen beobachtet.^{7,13} Die dabei auftretende Reaktion entspricht der Umsetzung von Rutheniumvinyl-Komplexen mit elementa-

rem Wasserstoff bzw. mit HSiR_3 zu den entsprechenden Alkenylen- bzw. Alkenylsilan-Verbindungen und der Rückbildung des Hydridkomplexes.^{7,14,15}

Schema 1.2: Reaktionen der Rutheniumvinyl-Komplexe



$\text{R} = \text{Aryl, Alkyl}; \text{R}' = \text{H, Aryl, Alkyl, SiMe}_3; \text{R}'' = \text{H,}^{16} \text{ Aryl,}^{17} \text{ Alkyl};^2$

$\text{'H}_2 = \text{H}_2, \text{HSi(Alkyl)}_3;^{7,14,15} \text{X} = \text{Ph}^-,^{18} \text{PhC}\equiv\text{C}^-;^{2,18} \text{L} = \text{P}(\text{'Alkyl})_3,^8 \text{Pyridin,}^{19,20} \text{Dimethylpyrazol}^{21} \text{ (für } \text{R}' = \text{Aryl/'Alkyl}); \text{L} = \text{CO},^2 \text{MeCN, RNC}^{8,22} \text{ (für } \text{R}' = \text{Aryl/Alkyl}); \text{L}' = \text{MeCN, }^t\text{BuNC};^{22} \text{L}'' = ^t\text{BuNC}.^{22,23}$

Weitere Reaktionen der Vinylkomplexe sind in Schema 1.2 zusammengefasst. Mit Säuren (z.B. HBF_4 -Diethyletherat) reagieren die Vinylkomplexe des Rutheniums unter Protonierung am β -Vinyl-Kohlenstoffatom.²⁴ Es werden fünffach koordinierte Rutheniumcarben-Komplexe erhalten, welche im Falle von $\text{R}' = \text{Aryl}$ nur wenig beständig sind und zerfallen. Im Gegensatz dazu ist eine Deprotonierung mit Triethylamin oder Butyllithium am α -Kohlenstoff, welche zu den Ruthenium(0)vinyliden-Komplexen führen würde, nicht möglich.² Die Reaktion mit deprotonierten Carbonsäuren wie z.B. Formiat,¹⁶ Acetat,² oder Benzoat¹⁷ bzw. mit den Anionen von β -Dicarbonylverbindungen wie Acetylacetonat (*acac*)² führt ebenfalls nicht zur Deprotonierung. Unter Substitution des Chloroliganden werden sechsfach koordinierte Komplexe erhalten, wobei die *trans*-Stellung der beiden Phosphanliganden erhalten bleibt. In gleicher Weisen kann der Chloroligand durch andere anionische Liganden wie z.B. Phenylid oder Phenylacetylid

ersetzt werden, wobei weiterhin fünffach koordinierte 16-Valenzelektronen-Komplexe erhalten werden.¹⁸

Durch Zugabe von σ -Donorliganden kann die sechste Koordinationsstelle besetzt werden. Für sterisch anspruchsvolle Liganden L wie N-heterocyclische Aromaten^{8,19–21} oder Phosphane^{23,25,26} gelingt dies jedoch nur, wenn gleichzeitig Phosphanliganden PR_3 mit kleinen Resten wie z.B. PPh_3 , $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Me}$, $\text{P}^t\text{Bu}_2\text{Me}$ oder PMe_3 am Ruthenium koordiniert sind. Bei Phosphanliganden PR_3 mit großen Resten R, wie z.B. P^iPr_3 oder PCy_3 , reagieren nur sterisch relativ anspruchslose Liganden L wie Kohlenstoffmonoxid, Nitrile oder Isonitrile.^{2,8,22} Bei letzteren Liganden ist eine Kontrolle der Stöchiometrie unbedingt erforderlich, da auch eine Mehrfachsubstitution möglich ist. Dabei entstehen kationische, sechsfach koordinierte Komplexe bei denen der Chloroligand aus der Koordinationssphäre verdrängt wird.²² Auch der Carbonylligand kann verdrängt werden und in die Ruthenium-Vinyl-Bindung insertieren.^{22,23} Aufgrund der geringen Empfindlichkeit der Vinylkomplexe gegenüber Wasser oder Sauerstoff, der einfachen Darstellung und der hohen Toleranz gegenüber einer Vielzahl funktioneller Gruppen lassen sich eine hohe Bandbreite an Rutheniumvinyl-Komplexen aus den zugrunde liegenden, substituierten Alkinen darstellen.

Das herausragendste Charakteristikum der Rutheniumvinyl-Verbindungen ist jedoch ihre Redox-Chemie. Ihr Elektronenreichtum führt zu relativ niedrigen Oxidationspotentialen auch für die fünffach koordinierten 16-Valenzelektronenkomplexe. Als Beispiel sei die Verbindung $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{CH}=\text{HC}-\text{C}_6\text{H}_5)]$ genannt, welche bei $E_{1/2} = 270 \text{ mV}$ gegen das Fc/Fc^{+} -Redox-Paar oxidiert wird.⁶ Obwohl die Vinylkomplexe damit deutlich höhere Oxidationspotentiale aufweisen als die vergleichbaren 18-Valenzelektronen-Ruthenium- und Eisen-Alkynylkomplexe,ⁱ sind ihre oxidierten Formen hinreichend stabil, um zumindest spektroskopisch charakterisiert zu werden. In cyclovoltammetrischen Messungen weisen sie ein hohes Maß an Reversibilität auf, so dass ihre Kationen auch mithilfe *in situ*-spektroskopischer Methoden untersucht werden können. Dabei wird für die Rutheniumvinyl-Komplexe zum Beispiel anhand der Δg -Anisotropie aus den ESR-spektroskopischen Messungen ein deutlich geringerer Ladungsverlust am Rutheniumatom nachgewiesen als bei den vergleichbaren Alkynylkomplexen.ⁱ Der Alkenylligand erleidet

ⁱ $[\text{Cl}(\text{dppe})_2\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)]: E_{1/2} = -40 \text{ mV}, \Delta g_{[K]^+\cdot\text{PF}_6^-} = 0,623,$ ^{27,28}
 $[(\text{dppe})(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)]: E_{1/2} = -140 \text{ mV}, \Delta g_{[K]^+\cdot\text{BF}_4^-} = 0,239$ ^{29,30} und
 $[(\text{dppe})(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)]: E_{1/2} = -330 \text{ mV}, \Delta g_{[K]^+\cdot\text{PF}_6^-} = 0,489,$ ^{27,31–33}
 $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}=\text{HC}-\text{C}_6\text{H}_5)]: E_{1/2} = 330 \text{ mV}, \Delta g_{[K]^+\cdot\text{PF}_6^-} = 0,027$ ⁶
 Potentiale gegen internen Fc/Fc^{+} -Standard in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$.

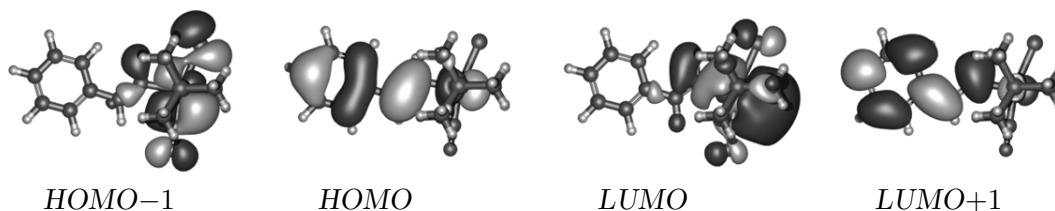
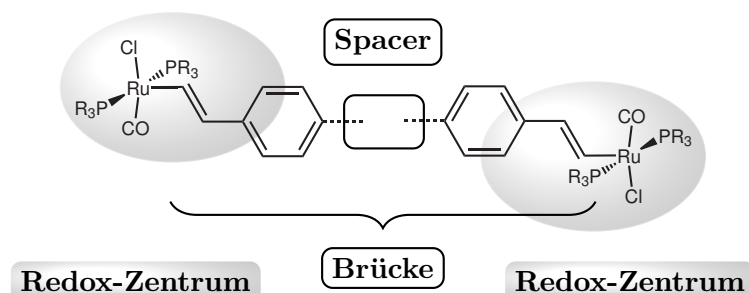


Abbildung 1.1.: Grenzzorbitale des Komplexes $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{CH}=\text{HC}-\text{Ph})]$.⁶

dementsprechend einen vergleichsweise hohen Verlust an Elektronendichte, und kann somit als „schuldiger“-Ligand bezeichnet werden.^{6,19} Auch bei den Alkinylkomplexen des Rutheniums wird die Vorstellung, dass die Ligandenorbitale an der Oxidation nur wenig beteiligt sind und diese folglich unschuldiges Redoxverhalten zeigen, in zunehmenden Maße korrigiert.^{27,29,34} Der Unterschied und die Besonderheit der Rutheniumvinyl-Komplexe ist jedoch, dass deren Oxidation vom Alkenylliganden dominiert wird.

Im Gegensatz zu den meisten Alkinylkomplexen verfügen die hier beschriebenen Alkenyllkomplexe mit dem Carbonylliganden über eine spektroskopische Sonde die es erlaubt, den Metallbeitrag zur Oxidation zu bestimmen. Durch Oxidation des Metallzentrums wird die π -Rückbindung von Metall- d -Orbitalen zu Carbonyl- π^* -Orbitalen geschwächt. Die Bindungsordnung der CO-Bindung nimmt dabei in dem Maße zu, wie die Elektronendichte am Metallatom sinkt. Die intensive *IR*-aktive Bande des CO-Liganden erfährt bei der Oxidation eine Verschiebung zu höherer Energie, welche in Korrelation mit dem Verlust an Ladungsdichte am Metallatom steht. Die π^* -Orbitale des CO-Liganden bilden keine bindende Wechselwirkung mit Ruthenium- d -Orbitalen aus, welche zum *HOMO* des Vinylkomplexes beitragen. Der Carbonylligand ist im Gegensatz zum Vinyllyganden ein „unschuldiger“ oder auch „betrachtender“ Ligand, welcher selbst nicht an den Redoxprozessen beteiligt ist. Er fungiert nur als Sensor für die Ladungsdichte am Metallzentrum. Auf diese Weise konnte von Maurer *et al.* für die oben genannten Rutheniumstyryl-Komplexe ein Beitrag des Alkenylliganden zur Oxidation von 60 % ermittelt werden. Wird der Phenylsubstituent durch ausgedehntere konjugierte Systeme wie z.B. Pyren ersetzt, sinkt der Metallbeitrag zur Oxidation auf bis zu 20 % ab.⁶ Die Ursache für dieses Verhalten ist die starke Wechselwirkung von energetisch hochliegenden Ligand- π -Orbitalen mit den d -Orbitalen des Rutheniums. Dabei wird eine nahezu vollständige Delokalisation des *HOMOs* über das gesamte Molekül beobachtet, wie die Abb. 1.1 zeigt. Bei diesem einfachen Komplex (mit $\text{R}' = \text{Ph}$) ist das *LUMO* ebenso wie das *HOMO-1* ein überwiegend am Metall zentriertes Orbital.

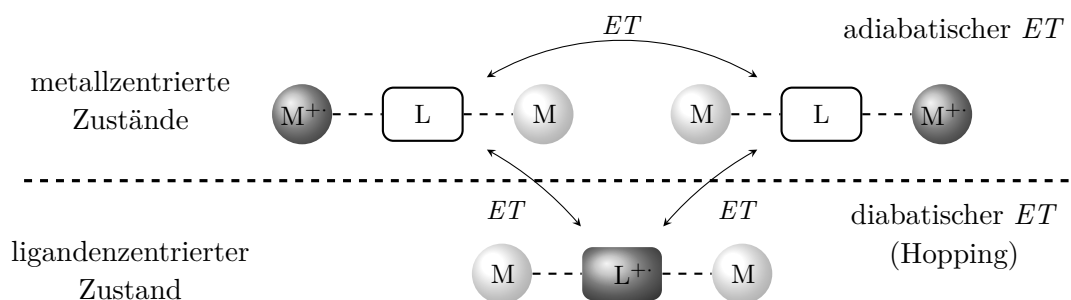
Schema 1.3: Aufbau gemischtvalenter Verbindungen nach Launay.³⁵



Dieses „schuldige“ Verhalten des Vinyl liganden ist der Grund für die exzellente Eignung der Rutheniumvinyl-Komplexe, um elektronische Wechselwirkung über einen Brückenliganden zu untersuchen. Dazu werden Verbindungen untersucht, bei denen zwei Redoxzentren über einen Brückenliganden miteinander verknüpft sind. Wird eine solche Verbindung einfach oxidiert bzw. reduziert so entsteht eine gemischtvalente Verbindung, deren Redoxzentren zumindest formal unterschiedliche Oxidationszustände aufweisen. Von Robin und Day wurde in Abhängigkeit von der Stärke der elektronischen Wechselwirkung zwischen den Redoxzentren eine Einteilung gemischtvalenter Verbindungen in drei Klassen vorgenommen:³⁶

- *Klasse I* - keine Wechselwirkung: Die Ladung ist vollständig auf einem der beiden Redoxzentren lokalisiert. Entweder blockiert der Brückenligand eine Wechselwirkung oder die Redoxzentren unterscheiden sich stark in ihrer Symmetrie oder in ihren elektronischen Eigenschaften.
- *Klasse II* - zeitabhängige Wechselwirkung: Die Ladung ist partiell auf einem der beiden Redoxzentren lokalisiert. Die beiden hinsichtlich der Ladungsverteilung unterschiedlichen Zustände stehen im Gleichgewicht miteinander und können durch thermische oder optische Elektronentransferprozesse ineinander überführt werden. Die unterschiedliche Verweildauer des Elektrons auf den partiell oxidierten bzw. reduzierten Zentren bedingt eine Veränderung experimentell zugänglicher Parameter, welche Rückschlüsse auf das Ausmaß der Ladungsdelokalisation zulässt. Die (thermische) Elektronentransfergeschwindigkeit bestimmt, ob die Zentren bei gegebenen Messbedingungen oder mit einer bestimmten Messmethode unterschieden werden können oder nicht.
- *Klasse III* - starke Wechselwirkung: Die Ladung ist vollständig und symmetrisch über die beiden Redoxzentren verteilt. Im Falle gleichartiger Redoxzentren sind

Schema 1.4: Elektronentransferübergänge in gemischtvalent Verbindungen.

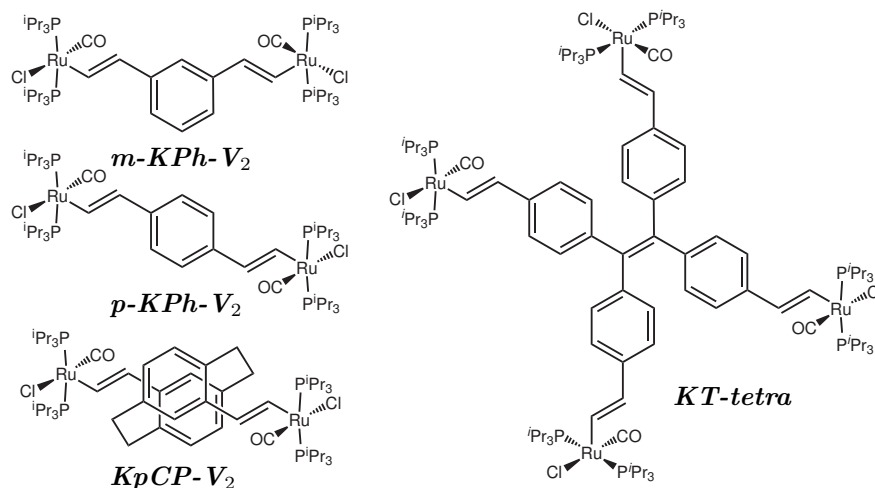


diese durch keine experimentelle Methode voneinander unterscheidbar. Beide Redoxzentren tragen exakt die gleiche Ladung.

Zusätzlich müssen brückenzentrierte Zustände berücksichtigt werden. Die Eigenschaften des Systems hängen von den relativen Orbitalenergien der drei Bausteine (zwei Redoxzentren und ein Brückenligand) ab. Liegt das Brückenligand-*HOMO* deutlich oberhalb des lokalen *HOMOs* der Redoxzentren, wird ein brückenzentriertes Radikal beobachtet.³⁷ Eine Klassifizierung nach Robin und Day ist dann nicht mehr sinnvoll, da es sich um ein organisch zentriertes Radikal handelt. In manchen Fällen können zusätzliche, brückenzentrierte Zustände bei geringfügig höherer Energie identifiziert werden, welche eigene spektrale Eigenschaften aufweisen.^{34,38,39} Dies kann dazu führen, dass kein direkter adiabatischer Elektronentransfer zwischen den Redoxzentren sondern ein mehrstufiger diabatischer Elektronentransfer über brückenzentrierte Zustände („Hopping“) stattfindet (Schema 1.4).^{38–41} Dies stellt erhebliche Probleme bei der Bestimmung des Ausmaßes der elektronischen Wechselwirkung dar.

Elektronentransferprozesse, wie sie bei den gemischtvalenten Verbindungen auftreten, gehören zu den fundamentalsten chemischen Reaktionen.⁴² Ihr Verständnis kann nützliche Informationen zum Verständnis der Erzeugung ladungsgetrennter Zustände^{43–45} für „Photon-Harvesting“-Anwendungen wie organischen Solarzellen^{46–50} oder die photokatalytische Wasserstofferzeugung beitragen.^{51–53} Die Untersuchung von gemischtvalenten Verbindungen stellt weiterhin den einfachsten Zugang zur Erforschung der Leistungsfähigkeit von molekularen Drähten für molekülbasierte elektronische Schaltkreise dar.^{54,55} Die Rutheniumvinyl-Komplexe eignen sich in besonderer Weise zur Untersuchung der elektronischen Wechselwirkung. Die vollständige Delokalisation der besetzten Grenzorbitale erlaubt eine effektive Wechselwirkung zwischen Vinylruthenium-Termini über π -konjugierte Brückenliganden. Sie erschwert jedoch auch die eindeutige Zuordnung

Schema 1.5: Bisher zur Untersuchung von elektronischer Kommunikation eingesetzte zweifach Rutheniumvinyl-substituierte Systeme.



eines Redoxzentrums. Der hohe Anteil der Brücke führt dazu, dass keine Identifizierung eines eindeutigen, räumlich begrenzten Redoxzentrums mehr möglich ist. Die Einteilung von Launay in Brücke, Spacer und Redoxzentrum ist daher nicht mehr vollständig gültig.³⁵ Mithilfe der *IR*-Spektroskopie und des Carbonylliganden an jeder Rutheniumvinyl-Einheit ist es jedoch möglich, Aussagen über die elektronische Kommunikation in stark brückenzentrierten Radikalkationen zu treffen. Anhand der Anzahl der unterschiedlichen Carbonyl-Streckschwingungen und ihrer relativen Verschiebung gegenüber den vollständig oxidierten und reduzierten Formen kann auf die Anzahl der elektronisch verschiedenen Redoxzentren und das Ausmaß der Wechselwirkung über den Brückenliganden geschlossen werden. Zudem ist die *IR* - ebenso wie die ESR-Spektroskopie in der Lage, aufgrund von temperaturabhängigen Messungen die Geschwindigkeit des Elektronentransfers zu quantifizieren.^{56–60}

So konnte zum Beispiel die Kommunikation über *para*-Phenylene- (*p*-*KPh-V*₂) und *meta*-Phenylene- (*m*-*KPh-V*₂) oder [2.2]Paracyclophan-verbrückte (*KpCP-V*₂) Rutheniumvinyl-Komplexe untersucht werden.^{61–64} Bei den Phenylene-verbrückten Komplexen konnte starke elektronische Wechselwirkung über die 1,4-Divinylphenylene an der *Klasse II–III*-Grenze nachgewiesen werden ($\Delta\rho = 0,33$).ⁱⁱ Das 1,3-Isomer hingegen zeigt *Klasse II*-Verhalten mit einer deutlich verminderten Wechselwirkung $\Delta\rho = 0,12$. Ähnliche Kopplungsparameter werden für die „through-space“-Wechselwirkung in *KpCP-V*₂ bestimmt. Die Rutheniumvinyl-Komplexe zeigen hier deutlich stärkere elektronische Kom-

ⁱⁱ Aus der *IR-SEC* bestimmter Kopplungsparameter, zur Definition siehe Gleichung (2.15) auf Seite 105

munikation als die rein metallzentrierten Bis(ruthenium(II)pentaamin) verbrückenden 1,3-Dicyanophenyl- oder Dicyano[2.2]paracyclophan-Systeme,⁶⁵ aber auch im Vergleich zu rein organischen Systemen mit z.B. perchlorierten Triphenylmethylvinyl-Redoxzentren,⁶⁰ in denen jeweils nur eine verschwindend geringe Wechselwirkung beobachtet wird. Damit sollte es möglich sein, die Untersuchungen der Kommunikation von Rutheniumvinyl-Komplexen auf ausgedehnte π -konjugierte Systeme wie Diphenylethene, Diphenyldiazene oder Tetraphenylethene auszuweiten. Dies ist Gegenstand der hier vorgelegten Arbeit.

2. Kommunikation über Rutheniumvinyl-substituierte Diphenylethene

2.1. Einleitung

Diphenylethene sind ein wesentlicher Baustein von Oligo- oder Poly(p-phenylen-vinylenen) (PPVs) und können somit als Modellverbindungen für diese Verbindungsklasse dienen.⁶⁶ Diese werden als „synthetische Metalle“ bezeichnet, da sie nach Dotierung hohe Leitfähigkeiten aufweisen.^{67,68} Diphenylethene stellen jedoch auch für sich genommen eine wichtige Klasse von Verbindungen dar, mit potentiellen Anwendungen z.B. als optische Aufheller oder Zweiphotonenabsorber-Materialien.^{69–72} Auch für den Einsatz in molekülbasierten elektronischen Schaltkreisen sind sie von Bedeutung. Ihre *IR*- oder *UV/Vis*-spektroskopischen Eigenschaften lassen sich durch Oxidation oder Reduktion ebenso in unterschiedliche, auslesbare Zustände schalten wie durch eine photoinduzierte (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung.^{73–77} Die Eigenschaften eines solchen Schalters lassen sich zudem auch durch die Koordination eines Übergangsmetalls modifizieren.^{78–81} Darüber hinaus können Diphenylethene als Brückenliganden zur Verbrückung von redox-aktiven Zentren eingesetzt werden.^{45,60,82–85} Die Abhängigkeit der π -Konjugation von der Konfiguration der Doppelbindung sollte eine Veränderung der elektronischen Wechselwirkung der beiden Redoxzentren im gemischtvalenten Zustand nach sich ziehen. Eine solche unterschiedlich starke elektronische Wechselwirkung über verschiedene Isomere wurde in einer früheren Arbeit zu vierfach Rutheniumvinyl-substituierten Tetraphenylethenen bereits als Erklärung für die dort beobachteten Phänomene angenommen.⁸⁶ Dabei eignen sich die Diphenylethene aufgrund ihres vergleichsweise einfacheren Aufbaus hervorragend als Modellverbindungen zur Untersuchung der Konfigurationsabhängigkeit der π -Konjugation. Wegen ihrer singulären Bedeutung für das Verständnis der (*Z*)/(*E*)-Isomerisierung von Doppelbindungen sind sie durch eine Vielzahl von Methoden charakterisiert worden.

Die Molekülstruktur des (*E*)-1,2-Diphenylethens ((*E*)-**1,2-St**) im Kristall ist seit den Arbeiten von Robertson bekannt.^{87,88} Insbesondere die Abweichung der Doppelbindung von der Planarität war lange Zeit Gegenstand kontroverser Diskussionen und wird auch

in neuerer Zeit noch immer diskutiert,^{89–91} weshalb die Struktur mehrfach neu vermessen wurde.^{92–95} Die Struktur des kristallinen (*Z*)-1,2-Diphenylethens ((*Z*)-**1,2-St**) ist bisher nicht bestimmt worden.ⁱ Die Gasphasenstrukturen hingegen wurden für beide Isomere mithilfe von Elektronenbeugung ermittelt.^{96,97} Dabei wurden Abweichungen von der Planarität der Doppelbindung festgestellt. Die Diskussion, ob die Ethenbindung von (*E*)-**1,2-St** in Lösung vollständig planar ist, hält bis heute an und ist Gegenstand von neueren quantenchemischen Betrachtungen.^{89,90,98–101} Diese zeigen, dass die mittlere Struktur temperaturabhängig ist, und eine niederenergetische Torsionsschwingung bei ca. 10 cm^{-1} für die gemessenen Abweichungen von der Planarität verantwortlich ist.^{91,102}

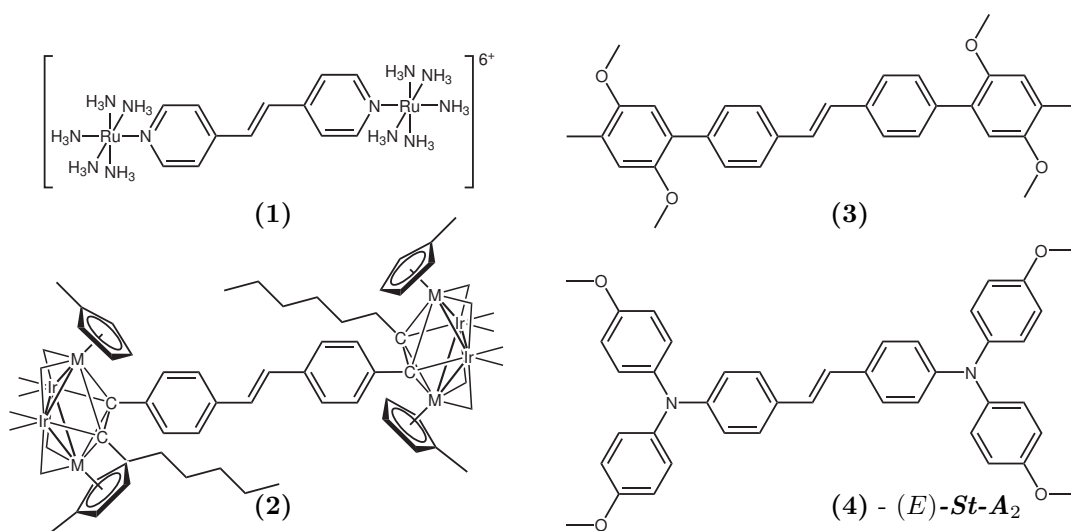
Die spektroskopischen Eigenschaften beider isomerer 1,2-Diphenylethene sind vollständig untersucht, da sie wichtige Methoden darstellen um z.B. die (*Z*)/(*E*)-Isomerisierung verfolgen zu können. Es sind aber nicht nur die *IR*- und Raman-Spektren der beiden Isomere bekannt. Mithilfe der Substitution einzelner Protonen durch Deuterium oder Fluor wurde eine vollständige Analyse und experimentelle Zuordnung der Schwingungen des (*E*)-**1,2-St** vorgenommen.^{98,103,104} Für das (*Z*)-**1,2-St** sind die experimentellen Grundlagen weniger gut erforscht, die Zuordnung basiert zumeist auf theoretischen Berechnungen oder auf dem Vergleich der experimentellen Spektren mit denen anderer Verbindungen.^{105–107} Auch im Bereich der Absorptions- bzw. Fluoreszenzspektroskopie geht die Untersuchung beider Isomere bei Weitem über die normale Charakterisierung hinaus. Schon die einfachen *UV/Vis*-Spektren des (*E*)-Diphenylethens in Lösung zeigen eine deutliche Schwingungsstruktur.^{102,106,108} Die Messungen von Dyck und McClure an, in Biphenyl-Einkristallen eingebetteten, Diphenylethenen bei 20 K lassen eine nahezu vollständige Zuordnung der Schwingungsstruktur der Banden in den Absorptions- und Emissionsspektren zu.¹⁰⁹ Sie waren der Auftakt für eine Vielzahl von Messungen die es erlauben, die Schwingungsfeinstruktur und damit die Vibrationen im angeregten und im Grundzustand mithilfe der elektronischen Spektroskopie zu bestimmen.^{99,110–114} Damit lässt sich auch der Verlauf der Isomerisierung aus dem photoangeregtem Zustand mithilfe schwingungsspektroskopischer Methoden verfolgen, was Rückschlüsse auf den Mechanismus erlaubt.^{115–117}

Die elektrochemischen Eigenschaften der Diphenylethene sind ebenfalls gut untersucht. Sie zeigen, wie auch die nahe verwandten Tetraphenylethene, in Abhängigkeit von der Substitution zwei Einelektronenoxidationen oder eine Zweielektronenoxidation.^{118–121} Durch die Arbeiten von Negri und Orlandi sowie von Takahashi und Maeda sind auch

ⁱEine Suche in der CSD-Datenbank liefert keine Eintragung für (*Z*)-**1,2-St**, substituierte Derivate sind dagegen natürlich bekannt (Tab. 2.11 auf Seite 33).

die schwingungsspektroskopischen Eigenschaften der oxidierten und reduzierten Diphenylethene bekannt.^{122–124} Diese erlauben eine Zuordnung der *IR*-/Raman-Banden der oxidierten und reduzierten Spezies und damit auch einen direkten Einblick in die Elektronendichte innerhalb des π -konjugierten Gerüsts. Suzuki *et al.* bestimmten darüber hinaus auch die *UV/Vis*-Spektren der oxidierten und reduzierten Diphenylethene und einiger Derivate.^{125,126} Damit ist eine Zuordnung der Spektren wie auch die Bestimmung des Einflusses der Substituenten möglich.

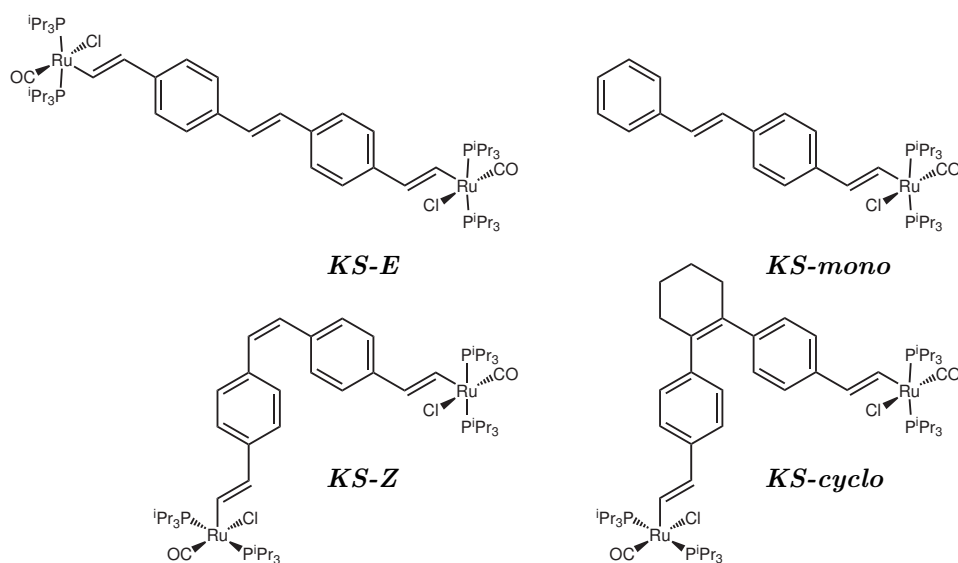
Schema 2.1



Aufgrund dieser ausführlichen Charakterisierung werden die Diphenylethene in zunehmendem Maße als Benchmark-Verbindungen zur Validierung neuer theoretischer und experimenteller Verfahren eingesetzt.^{111,127,128} Sie erlauben jedoch auch Untersuchungen zum Einfluss der Doppelbindungskonfiguration auf die elektronische Kommunikation. Die elektronische Wechselwirkung über Diphenylethen-Brückenliganden wurde bereits mehrfach mit elektrochemischen und spektroskopischen Methoden untersucht. Die erste Untersuchung an disubstituierten Ethenen wurde von Sutton und Taube durchgeführt.⁸⁴ Anhand der *UV/Vis*-spektroskopischen Untersuchungen an (*E*)-4,4'-Dipyridylethen-verbrückten Pentaamminruthenium(III)-Redoxzentren (Verb. (1) in Schema 2.1) konnten sie eine moderate Kopplung der beiden Rutheniumzentren, also *Klasse II*-Verhalten, feststellen. Von Lucas *et al.* wurden die Wechselwirkungen von gemischten Iridium-Wolfram- oder Iridium-Molybdän-Clustern über Diphenylethen-Brückenliganden (2) mit voltametrischen und spektroelektrochemischen Methoden untersucht.⁸³ Es konnte allerdings keine Wechselwirkung zwischen den Redoxzentren festgestellt werden. Deutlich

stärkere Kommunikation wurde für organische gemischtvalente Derivate ermittelt. Die von Kochi und Mitarbeitern untersuchten Systeme mit 2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl-Redoxzentren (**3**) zeigen zwar auch nur geringe Halbstufenpotentialaufspaltungen, anhand der *ESR*- und der *UV/Vis/NIR*-spektroskopischen Ergebnisse konnte dennoch eine starke Wechselwirkung ermittelt werden.^{59,129} Das zwei Triarylamin-Einheiten verbrückende Diphenylethen (**4**) von Barlow *et al.* (in der Folge mit (*E*)-**St-A**₂ bezeichnet) zeigt eine hohe Halbstufenpotentialaufspaltung ($\Delta E_{1/2} = 140$ mV) und eine vollständige Delokalisation der Ladung und damit *Klasse III*-Verhalten.⁸²

Schema 2.2: In dieser Arbeit untersuchte Rutheniumvinyl-substituierte Diphenylethene.



Eine umfassende Untersuchung der Kommunikation über Diphenylethene, welche auch (*Z*)-disubstituierte Diphenylethene mit einbezieht, ist bisher noch nicht durchgeführt worden. Ein Grund dafür ist die geringe Stabilität der oxidierten, reduzierten oder photoangeregten (*Z*)-Diphenylethene. Der verminderte Beitrag des Brückenliganden zur Oxidation im Falle Rutheniumvinyl-substituierter Diphenylethene könnte eine solche Isomerisierung der oxidierten Spezies verhindern. Die Untersuchung des (*Z*)-disubstituierten Diphenylethens kann daher einen wertvollen Beitrag zur Untersuchung des Einflusses des Ligandenbeitrags zur Oxidation der Rutheniumvinyl-Komplexe leisten. Eine Fixierung des (*Z*)-Diphenylethens zur Verhinderung der (*Z*)/(*E*)-Isomerisierung kann auf zweierlei Weise erreicht werden: Entweder durch Fixierung der beiden Phenylringe mithilfe von kettenförmigen Resten, wie z.B. Silylketten, in *ortho*-, *meta*- oder *para*-Stellung,¹³⁰ oder durch Einbinden der Atome der zentralen Doppelbindung in ein Ringsystem. Auch dazu

bieten sich zwei Möglichkeiten. Zum einen ist das die Einbindung der C_e -, C_{ipso} - und C_{ortho} -Atome in jeweils ein Fünfringsystem in der Art des 2,2',3,3'-Tetrahydro-1-en-1,1'-H-1,1'-biindens,¹³¹ zum anderen die Fixierung der Ethen-Brücke in ein Ringsystem, welches die Isomerisierung verhindert. Da die Anbindung von Ketten in *para*-Stellung nicht anwendbar ist und die Fixierung sowohl in *meta*- als auch in *para*-Stellung zu einer Verzerrung der Struktur führen würde, wurde in dieser Arbeit der Weg über das 1,2-Diphenyl-cyclohex-1-en-verbrückte Derivat (**1,2-DPC**) gewählt.

Die im Rahmen der vorgestellten Untersuchungen eingesetzte vollständige Serie der Diphenylethen-verbrückten Rutheniumvinyl-Komplexe ist in Schema 2.2 auf der vorherigen Seite dargestellt. Zusätzlich zu den beiden Isomeren **KS-E** und **KS-Z** wird die fixierte Verbindung **KS-cyclo** und die einkernige Verbindung **KS-mono** untersucht, welche eine Unterscheidung der rein aufgrund der Substitution mit Rutheniumvinyl-Einheiten hervorgerufenen spektroskopischen Charakteristika der Radikalkationen von denen der gemischtvalenten Verbindungen erlaubt.

2.2. Synthese und Charakterisierung

Zum Aufbau der Diphenylethen-Grundgerüste steht eine Vielzahl von synthetischen Methoden zur Auswahl, da der (*E*)/(*Z*)-selektiven Darstellung von Ethen-Derivaten eine hohe Bedeutung zukommt. Die Eignung neuer Synthesemethoden zum regioselektiven Aufbau von Diphenylethenen ist Gegenstand ausführlicher Forschung, zum Beispiel um ihre Effektivität in der Darstellung von PPVs für Anwendungen in funktionellen organischen Materialien oder biologisch aktiven Substanzen unter Beweis zu stellen.^{132,133} Für die Auswahl der Synthesestrategien in dieser Arbeit war ausschlaggebend, ausgehend von einfachen, kommerziell zugänglichen Edukten über eine verlässliche Syntheseroute zu isomerenreinen Produkten zu gelangen. Wichtig dabei ist natürlich auch, dass beim Aufbau des Diphenylethen-Gerüsts funktionelle Gruppen eingeführt werden können, welche die Synthese von Alkinen über die zwei gebräuchlichsten Methoden, die Corey-Fuchs-Reaktion oder die Sonogashira-Hagihara-Kupplung, ermöglichen.^{134–136}

Bei der Corey-Fuchs-Reaktion wird *in situ* erzeugtes Triphenyl(tribrommethyl)phosphonium-bromid durch zweifache Reduktion mit Zink in das Phosphoniumylid umgewandelt, welches dann mit einem Benzaldehyd-Derivat zu einem 1,1'-Dibromolefin reagiert.¹³⁴ Dieses wird durch Reaktion mit zwei äquivalenten n BuLi und wässrige Aufarbeitung zum Alkin umgewandelt. Die Reaktion ist jedoch gewissen Einschränkungen unterworfen. Formyl-substituierte Aromaten sind nur relativ schwer zugänglich, da die

Vilsmeier-Haack-Formylierung nur bei stark Donor-substituierten Aromaten wie Anilin, Phenol oder deren Derivaten möglich ist.¹³⁷ Ein anderer Zugang ist die Metallierung von Brom- oder Iodaromaten und die anschließende Reaktion mit N,N-Dimethylformamid, welche nach wässriger Aufarbeitung einen Formyl-substituierten Aromaten ergibt.

Als zweite Methode geht die Palladium-katalysierte Sonogashira-Kupplung zumeist von Brom- oder Iodaromaten aus, die mit einem geschützten Alkin und Zusatz von stöchiometrischen Mengen einer Base umgesetzt werden.^{138,139} Die Reaktion ist ausgesprochen tolerant gegenüber funktionellen Gruppen, lediglich acidische OH-Gruppen müssen bisweilen geschützt werden, um eine vollständige Reaktion zu ermöglichen.¹³⁸ Ein Problem stellt aber die geringe Reaktivität von Akzeptor-substituierten Bromaromaten dar, welche oft ein Ausweichen auf die deutlich reaktiveren Iodaromaten erfordert. Diese sind jedoch kommerziell meist schwer zugänglich oder sind intolerant gegenüber Reaktionen, welche zum Aufbau des Diphenylethens erforderlich sind. Neue Katalysatorsysteme, darunter auch palladazyklische Systeme, sind jedoch auch in der Lage, bestimmte chlor-substituierte Aromaten umzusetzen.^{140–142} Die klassische Sonogashira-Kupplung mit $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ als Katalysator benötigt neben CuI auch noch unterstöchiometrische Mengen an Triphenylphosphan, um den Katalysator bei höheren Temperaturen zu stabilisieren. Als Base werden meist Amine verwendet, welche zugleich auch als Lösungsmittel eingesetzt werden. Eine große Vielfalt an Katalysatorsystemen ist in der Literatur bekannt, wobei die palladazyklischen Systeme teilweise auch ohne Zugabe von Kupfer(I)-iodid oder ohne Amine als Base zu guten Ergebnissen führen.¹³⁶

Die Synthese der als Ausgangsverbindungen benötigten halogensubstituierten Diphenylethene kann mithilfe von zwei klassischen Synthesemethoden verwirklicht werden. Zum einen durch die McMurry-Kupplung, welche bei Diphenylethen-Derivaten überwiegend zu einer (*E*)-Konfiguration an der Doppelbindung führt, und zum anderen durch die Wittig-Kupplung. Die Stereochemie der Wittig-Kupplung hängt entscheidend von der Stabilität des eingesetzten Ylids ab. Das in diesem Fall arylsubstituierte und damit semistabile Ylid ermöglicht normalerweise keine ausgeprägte Stereokontrolle, wobei jedoch in Abhängigkeit der Substituenten ein gewisser Überschuss an einem Isomer erhalten werden kann. Beide Methoden haben eine ähnliche Toleranz gegenüber bestimmten funktionellen Gruppen. Da in beiden Reaktionen eine Ketogruppe an der Reaktion beteiligt ist, kann auf diese Weise kein Diphenylethen direkt aufgebaut werden, das an einer Position eine Aldehyd-Funktion trägt. Dies hat zur Folge, dass nur die Sonogashira-Variante zum Aufbau des Alkins verwendet werden kann oder über einen

zusätzlichen Schritt eine Formylgruppe eingeführt werden muss. Der Einsatz von brom- oder iodsabstituierten Vorläuferverbindungen ist also unausweichlich.

Diphenylethene lassen sich des Weiteren mithilfe üblicher Palladium-katalysierter Reaktionen darstellen, wie der Heck-, der Suzuki- oder der Negishi-Kupplung.¹³³ Auch Katalysatorsysteme, welche auf anderen Metallen basieren als Palladium, wurden eingesetzt, wie z.B. $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$, $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ oder auch $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$.¹³³ Allen Methoden gemein ist eine zumeist hohe (*E*)-Selektivität und die geringe Toleranz gegenüber Halogen-substituierten Produkten. Da die meisten Palladium-katalysierten Reaktionen selbst Halogene als Substrate benötigen oder zumindest Reaktionen mit ihnen stattfinden, sind durch katalytische Methoden nur Formylderivate zugänglich. Eine Ausnahme stellen Reaktionen dar, bei denen Aryldiazonium-Salze als Elektrophile verwendet werden, da diese eine sehr viel höhere Reaktivität aufweisen als die entsprechenden Halogene.

Es muss also eine Abwägung der generellen Strategie zur Synthese des Alkin-Derivats getroffen werden. Teilweise sind die Zielmoleküle bereits in der Literatur bekannt, wie das beim (*E*)-1,2-Bis(ethinylphenyl)ethen⁸³ oder beim (*E*)-1-Ethinyl-4-styrylbenzol¹⁴³ der Fall ist. Des Weiteren sind in der Literatur bereits diverse Synthesen von geeigneten Edukten beschrieben, so im Falle des (*Z*)-1,2-Bis(bromphenyl)ethens.¹⁴⁴ Generell wurde der Weg über die verlässlichen Reaktionen wie die Wittig- oder McMurry-Kupplung in Kombination mit der Sonogashira-Reaktion bevorzugt, da ihre Vorteile wie die hohe Bandbreite an Substraten und die einfache Zugänglichkeit der Edukte deutlich überwiegen.

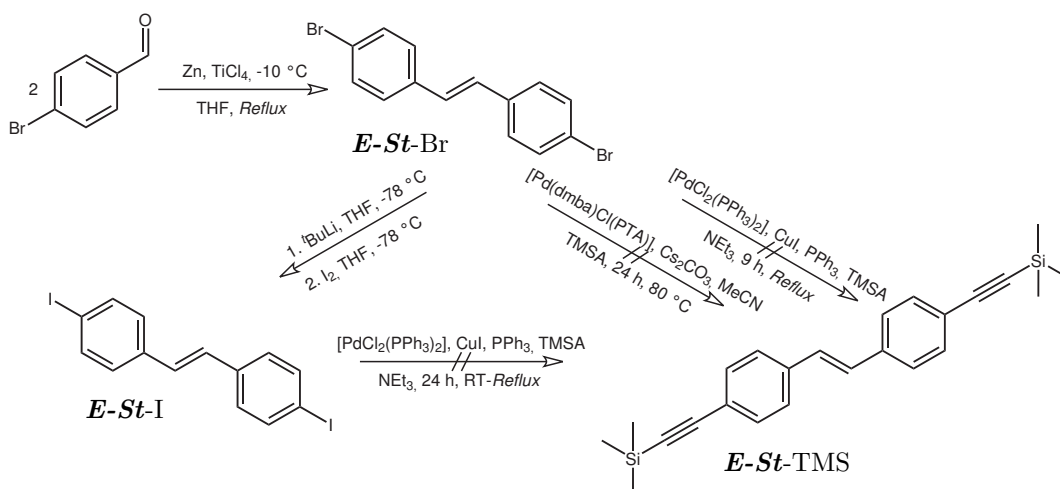
2.2.1. Synthese der Liganden

2.2.1.1. Darstellung von (*E*)-1,2-Bis(4-ethinylphenyl)ethen – *E-St*

Als erster Ausgangspunkt der Darstellung von ***E-St*** wurde das ***E-St***-Br gewählt, welches sich im weiteren Verlauf mithilfe der Sonogashira-Kupplung zur Zielverbindung umsetzen lässt (Schema 2.3 auf der nächsten Seite). Durch eine McMurry-Kupplung von 4-Brombenzaldehyd mit TiCl_4 und Zn in THF, wie sie von Jeong *et al.* beschrieben wurde,¹⁴⁵ konnte ***E-St***-Br in 42,4 % Ausbeute erhalten werden.

Die Sonogashira-Reaktion wurde analog zu der Synthese von Tetrakis(4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)ethen,⁸⁶ durch Umsetzung von ***E-St*** mit Trimethylsilylacetylen (TMSA) unter den in Tab. 2.1 auf Seite 19 zusammengestellten Bedingungen durchgeführt. Im Gegensatz zu der Reaktion mit dem Tetraphenylethen, bei der eine quantitative

Schema 2.3: Versuchte Synthese von *E-St*-TMS.



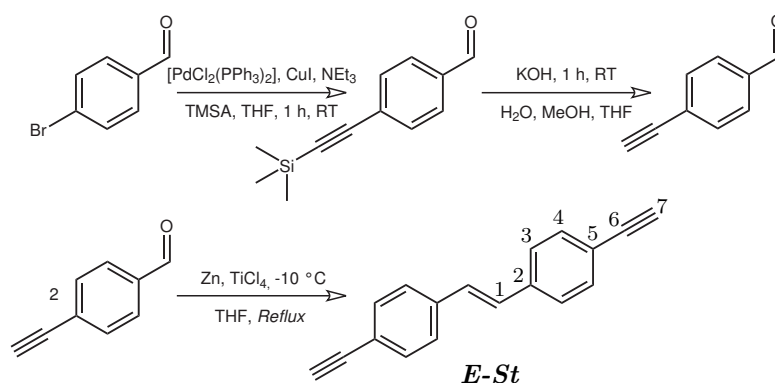
Umsetzung stattfand und nur durch die Reinigung von gebildetem Palladiumschwarz Verluste entstanden (44,5 % Ausbeute), konnte bei der Diphenylethen-Verbindung kein Produkt isoliert werden.

In der Annahme dass die Bromverbindung eine zu geringe Reaktivität aufweist, wurde nach der Literaturvorschrift von Lucas *et al.*⁸³ zuerst das *E-St*-I synthetisiert und anschließend die beschriebene Sonogashira-Kupplung durchgeführt. Iodaromaten weisen gegenüber Bromaromaten eine deutlich gesteigerte Reaktivität in Organometallkatalysen auf, so dass sie oft bereits bei Raumtemperatur sauber abreagieren.¹⁴⁶ Reaktionsbedingungen, die zur Zersetzung des Katalysatorsystems führen, werden dadurch vermieden. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt, da auf den Einsatz von die Katalyse verlangsamen- dem Triphenylphosphan zur Stabilisierung des Katalysators verzichtet werden kann. Der Brom-/Iod-Austausch durch Umsetzung mit *t*BuLi und Iod in THF bei -78 °C gelang in 45,8 % Ausbeute. Bei der Weiterreaktion unter den in Tab. 2.1 auf der nächsten Seite dargestellten Reaktionsbedingungen konnte trotz einer Verlängerung der Reaktionszeit nach Aufarbeitung nur Edukt in 97,5 % Ausbeute zurückgewonnen werden. Der Grund für die ausbleibende Reaktion ist vor allem die aus der völligen Planarität und dem Fehlen eines Dipolmoments resultierende Unlöslichkeit des (*E*)-Diphenylethens. Diese wird durch den Austausch von Brom zu Iod noch verstärkt, so dass nicht genug Edukt in Lösung ist um die Reaktion zu ermöglichen. Von Anfang an konnte während der Reaktion ein Niederschlag beobachtet werden, der auf ungelöstes Edukt zurückgeht und auch nach Erhöhen der Lösungsmittelmenge nicht verschwand.

Tabelle 2.1.: Reaktionsbedingungen für die der Sonogashira-Kupplung zur Darstellung von *E-St*-TMS; *t* in h; *T* in °C.

Substrat	Katalysatorsystem				<i>t</i>	<i>T</i>
<i>E-St</i> -Br	1,7 % [PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]	1,4 % CuI	7,0 % PPh ₃	48,5 Äq NEt ₃	6	80
<i>E-St</i> -Br	5,0 % [Pd(Cl(dmba)(PTA)]			1,50 Äq Cs ₂ CO ₃	24	80
<i>E-St</i> -I	10,3 % [PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]	10,0 % CuI	-	1100 Äq NEt ₃	24	RT

Auch deshalb wurde noch ein weiteres Katalysatorsystem verwendet, das nicht nur eine deutlich erhöhte Reaktivität aufweist, sondern auch durch die Reaktionsbedingungen von 80 °C in MeCN die Probleme der Unlöslichkeit umgehen sollte.¹⁴⁰ Der Palladiumkatalysator wird ausgehend von 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantan (PTA) und [Pd(dmba)(μ-Cl)]₂ (dmba: N,C-chelatisierendes 2-(Dimethylaminomethyl)phenyl) dargestellt und ist in der Lage Akzeptor-substituierte Chloraromaten effektiv (100 % GC-Ausbeute) zu kuppeln. Da sogar 4-Chlorbenzol mit ca. 60 % GC-Ausbeute mit substituierten Phenylacetylen umgesetzt werden kann, sollte eine für den deutlich reaktiveren Bromaromaten ausreichende Reaktivität gewährleistet sein. Das PTA wurde dazu nach einer Literaturmethode synthetisiert.^{147,148} Die Reaktion von *E-St*-Br und TMSA mit [Pd(Cl(dmba)(PTA)] als Katalysator (Tab. 2.1) führte nach Aufarbeitung jedoch nur zu einer uneinheitlichen Reaktionsmischung, in welcher das Produkt nicht nachgewiesen werden konnte.

Schema 2.4: Synthese von *E-St*.

In der Folge wurde daher ein anderer Ansatz zur Synthese gewählt (Schema 2.4). McMurry erwähnt in einem Übersichtsartikel von 1989, dass Alkine zu einem gewissen Maße gegen die Bedingungen während einer McMurry Kupplung inert sind.¹⁴⁹ Zu diesem Zeitpunkt wurde seines Wissens keine McMurry-Kupplung an einem Alkin-Derivat versucht, er unternahm jedoch im Rahmen dieses Übersichtsartikels eine Evaluation

der Stabilität eines Alkins gegen niedervalentes Titan. Dabei wurde bei einer Reaktion von 5-Decin mit TiCl_3 und Cu/Zn-Legierung nach 20 h Rückfluss Hexabutylbenzol und 6,7-Dibutyl-5,7-dodecadien in 50 % Ausbeute erhalten. Dies lies den Schluss zu, dass prinzipiell eine Umsetzung von Alkin-Derivaten mithilfe der McMurry-Reaktion möglich ist. In der Literatur finden sich zwei Beispiele für die Kupplung von internen Alkinen. So wurden interne Alkine bereits von Ojima *et al.* zur Synthese von Annulenen wie z.B. 3,5-Bisdehydro-1,2:7,8-dibenzo[14]annulen und von Hopf und Krüger zur Synthese von Cyclo-1,3-dien-5-inen jeweils einer intramolekularen McMurry-Kupplung unterzogen.^{150,151} In der Literatur findet sich jedoch kein Beispiel für die McMurry-Kupplung von terminalen Alkinen.

Dennoch wurde die McMurry-Reaktion von 4-Ethynylbenzaldehyd versucht (Schema 2.4 auf der vorherigen Seite). Dabei wurde die Variante mit TiCl_4 und Zn in THF gewählt, wie sie für die Synthese des ***E-St***-Br bereits erfolgreich angewandt wurde.¹⁴⁵ 4-Ethynylbenzaldehyd wurde durch eine Entschützung von 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)benzaldehyd mit KOH in einer $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}/\text{THF}$ -Mischung dargestellt, wie sie auch von Austin *et al.* bereits beschrieben wurde.¹⁵² 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)benzaldehyd wurde nach einer Prozedur von Thorand und Krause aus 4-Brombenzaldehyd dargestellt (Schema 2.4 auf der vorherigen Seite).¹⁴⁶ Die dort beschriebene Sonogashira-Reaktion wird in THF mit nur einem geringen Überschuss an Triethylamin als Base durchgeführt, was dazu führt, dass stark Akzeptor-substituierte Bromaromaten schon bei Raumtemperatur innerhalb einer Stunde quantitativ umgesetzt werden. Eine derartige Reaktivität wird normalerweise nur bei Iodaromaten erreicht.¹³⁸ Das TMSA wird bei dieser Variante über die Reaktionsdauer langsam zugetropft, wodurch die Reaktion toleranter gegen Verunreinigungen und sogar gegen die Anwesenheit von Sauerstoff wird. Zur Reinigung wurden die Benzaldehyde jeweils abweichend von der Literatur zusätzlich resublimiert, was eine äußerst effektive Methode zur Abtrennung von Palladiumschwarz darstellt. Auch werden dadurch reinweiße und deutlich stabilere Verbindungen erhalten.

Nach der Kupplung des 4-Ethynylbenzaldehyds mit durch Zink reduziertem TiCl_4 wurde ***E-St*** in 30,2 % Ausbeute erhalten. Die Ausbeute ist niedriger als bei Lucas *et al.*⁸³ Dies ist auf hohe Verluste bei der Aufarbeitung durch eine Säulenchromatographie (CH_2Cl_2 /Petrolether-Mischung über Al_2O_3 aufgrund der geringen Löslichkeit des Produkts) und eine Umkristallisation (Benzol mit MeOH überschichtet) zurückzuführen. Alle dargestellten symmetrischen (*E*)-disubstituierten Diphenylethene waren in hohem Maße unlöslich, was in der Folge zu hohen Verlusten bei der Reinigung führte.

Tabelle 2.2.: ^1H -NMR-Daten der (*E*)-Diphenylethene.

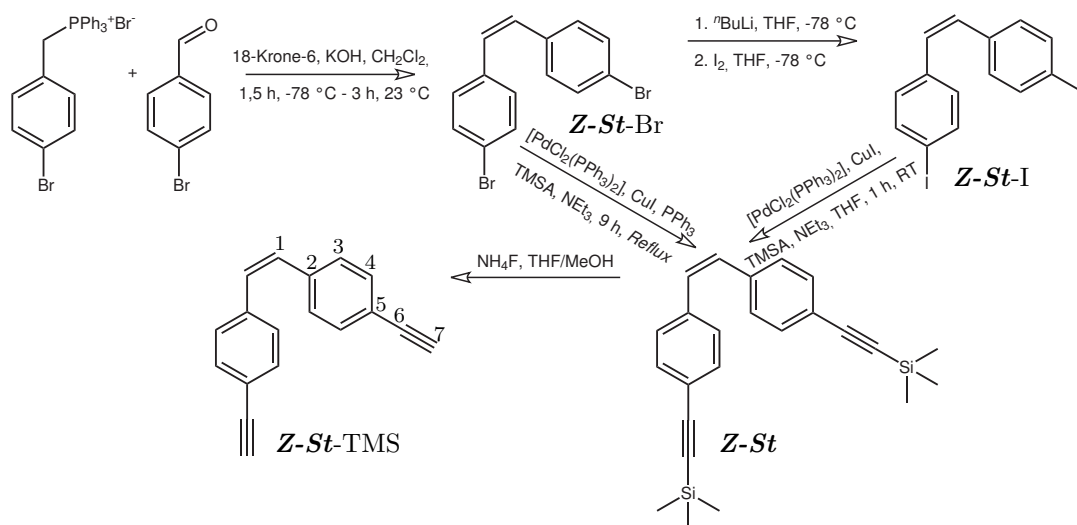
Verbindung	Aromatisch $\text{H}_{3/4}$		Ethen	Alkin/TMS
	δ	δ (M, $^3J_{\text{H-H}}$)	δ (M)	δ (M)
<i>E-St</i> -Br	7,48	7,36 (dm, 8,5 Hz)	7,02 (s)	
<i>E-St</i> -I	7,68	7,24 (dm, 8,5 Hz)	7,01 (s)	
<i>E-St</i>	7,44 - 7,50 (m)			
bzw.	7,49	7,46 (d, 8,8 Hz)	7,09 (s)	3,14 (s, $\text{C}\equiv\text{CH}$)
lit ⁸³	7,47	7,44 (d, 8 Hz)	7,08 (s)	3,12 (s, $\text{C}\equiv\text{CH}$)

Alle Verbindungen sind in der Literatur bekannt, ihre Identität lässt sich also durch den Vergleich mit den Literaturdaten der ^1H -NMR-Spektroskopie bestätigen. Diese stimmen sehr gut mit den Werten der hier synthetisierten Verbindungen mit Ausnahme von ***E-St*** überein (Abb. A.2 auf Seite 363). Anstelle der von Lucas *et al.* publizierten Dublett-Signale bei 7,44 ppm und 7,50 ppm wird für die beiden aromatischen Protonen nur ein Multiplett bei ca. 7,47 ppm gefunden. Die Identität der Verbindung kann dennoch bestätigt werden, da sowohl die Alkin- als auch die Ethen-Signale bei identischen Verschiebungen beobachtet werden. Der Vergleich mit Abb. A.2 auf Seite 363 zeigt, dass das Multiplett aus der Überlagerung zweier magnetisch und chemisch sehr ähnlichen Protonengruppen entsteht, was aufgrund eines starken Dacheffekts dazu führt, dass nur ein Signal beobachtet wird.

2.2.1.2. Darstellung von (*Z*)-1,2-Bis(4-ethinylphenyl)ethen – ***Z-St***

Bei der Synthese von ***Z-St*** wurde von einer Literaturvorschrift von Bosanac und Wilcox ausgegangen, welche die stereoselektive Darstellung von ***Z-St***-Br über eine Wittig-Reaktion von 4-Brombenzaldehyd mit (4-Brombenzyl)triphenylphosphoniumylid ermöglicht. ¹⁴⁴ Die Reaktion wird in einer heterogenen Mischung unter Phasentransferkatalyse-Bedingungen mit CH_2Cl_2 , KOH und 18-Krone-6 durchgeführt. Das hohe Maß an Stereokontrolle überrascht dabei, da das eingesetzte semistabile Ylid üblicherweise zu einer Mischung der (*E*)- und (*Z*)-Isomere führt. ¹⁵³ Es konnte aber reines (*Z*)-Isomer ohne jegliche Kontamination von (*E*)-Isomer in einer guten Ausbeute von 63,0 % erhalten werden. Die entstandenen Kristalle waren für eine röntgenographische Strukturbestimmung geeignet (Abschnitt 2.2.3.3 auf Seite 42).

Die Umsetzung zum ***Z-St***-TMS wurde wiederum zuerst durch direkte Sonogashira-Kupplung des Bromderivates mit $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (2,0 Mol%), CuI (2,0 Mol%) und

Schema 2.5: Synthese von *Z-St*.


Triphenylphosphan (7,0 Mol%) versucht (Schema 2.5). Nach 9 h am Rückfluss in Triethylamin wurde nur eine geringfügige Menge an Produkt erhalten. Wiederum wurde zuerst versucht, die Reaktivität der Bromverbindung in der Kreuzkupplung durch Transhalogenierung zum Iodaromaten zu steigern. Die Bromverbindung konnte durch Metallierung mit $n\text{BuLi}$ in THF bei -78 °C und anschließendes Umsetzen mit Iod in 87,9% Ausbeute zum *Z-St-I* umgesetzt werden. Diese Verbindung wurde bereits von Babudri *et al.* beschrieben,¹⁵⁴ wobei die Autoren bei der Synthese von 4-Iodbenzaldehyd und (4-Iodbenzyl)triphenylphosphonium-bromid ausgingen. Die Darstellung folgte ebenfalls der Vorschrift von Bosanac und Wilcox mit 86% Ausbeute. Die hier gewählte Synthese ist trotz der geringeren Ausbeute aufgrund der Verwendung von 4-Brombenzaldehyd im Vergleich zum schwer zugänglichen 4-Iodbenzaldehyd deutlich günstiger. Anhand der NMR-Daten kann die Verbindung eindeutig identifiziert werden; die Übereinstimmung mit den Daten von Babudri *et al.* ist hinreichend (Tab. 2.3).¹⁵⁴

Tabelle 2.3.: ^1H -NMR-Daten der (*Z*)-Diphenylethene.

Verbindung	Aromatisch $H_{3/4}$		Ethen	Alkin/TMS
	δ	δ (M, $^3J_{\text{H-H}}$)	δ (M)	δ (M)
<i>Z-St-Br</i>	7,36	7,08 (dm, 8,5 Hz)	6,54 (s)	
<i>Z-St-I</i>	7,56	6,96 (dm, 8,4 Hz)	6,52 (s)	
<i>Z-St-TMS</i>	7,31	7,15 (dm, 8,4 Hz)	6,57 (s)	0,25 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)
<i>Z-St</i>	7,35	7,18 (dm, 8,4 Hz)	6,60 (s)	3,09 (s, $\text{C}\equiv\text{CH}$)

Von der Iodverbindung ausgehend wurde die bereits beschriebene Methode von Thorand und Krause für die Sonogashira-Kupplung (Abschnitt 2.2.1.1 auf Seite 17) verwendet.¹⁴⁶ Nach Zutropfen einer Lösung von TMSA in THF zu einer Lösung der Iodverbindung in THF mit $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (4,1 Mol%), CuI (8,0 Mol%) und 2,9 Äquivalenten NEt_3 ist die Reaktion nach nur 75 min. beendet. Zur Reinigung reicht es aus, den getrockneten Rückstand der Reaktion mit Hexan zu extrahieren und über SiO_2 zu filtrieren. **Z-St**-TMS wird dabei in 91,2% Ausbeute isoliert. Die Abspaltung der Trimethylsilyl-Schutzgruppe wurde in 78,8% Ausbeute mithilfe von NH_4F in einer THF/MeOH-Mischung vorgenommen. Die Umsetzung läuft auch hier quantitativ, so dass die Filtration eines Hexan-Extraktes über Kieselgel als Reinigung ausreichend ist, um isomerenreines **Z-St** zu erhalten, wie die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren eindeutig belegen (siehe Tab. 2.3 auf der vorherigen Seite bzw. Tab. 2.4).

Tabelle 2.4.: ^{13}C -NMR-Daten der (Z)-Diphenylethene.

Verbindung	Aromatisch			Ethen	Alkin		Si(CH ₃) ₃	
	C ₂	C _{3/4}	C ₅	C ₁	C ₆	C ₇		
Z-<i>St</i> -TMS	137,2	131,9	128,7	121,8	130,3	105,0	94,8	-0,1
Z-<i>St</i>	137,4	132,1	128,8	120,9	130,4	83,6	77,7	

2.2.1.3. Darstellung von 1,2-Bis(4-ethinylphenyl)cyclohex-1-en – Z-Cyclo

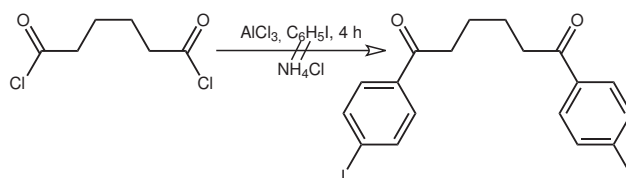
Für die Synthese von zyklischen Diphenylethenen bietet sich der Weg über die intramolekulare McMurry-Kupplung an, wobei ein Diketon mit niedervalentem Titan unter starker Verdünnung gekuppelt wird.¹⁵⁵ Um einen zu starken Einfluss des Ringsystems auf die Sterik des Diphenylethens zu vermeiden, sollte ein Ringsystem zum Einsatz kommen, das eine möglichst geringe Ringspannung aufweist. Gleichzeitig sollte aber auch die Synthese auf einfachem Wege möglich sein. Das 1,2-Diphenylcyclohex-1-en erfüllt beide Kriterien hinreichend. Abgesehen von der intramolekularen McMurry-Kupplung wurde von Ishiguro eine Synthese über die Cycloaddition durch Oxidation von 1,6-Bis(diazo)-1,6-diphenyl-hexan mit $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ über ein Diazomethyl-Radikal publiziert.¹⁵⁶

Die einfachste Methode ist aber sicher die intramolekulare Kupplung mit niedervalentem Titan, wie sie von McMurry 1976 beschrieben wurde.¹⁵⁵ Die Methode wurde dann von verschiedenen Autoren aufgegriffen wobei auch der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Reaktion untersucht wurde. Neben dem von McMurry eingesetztem Kalium wurde von Baumstark LiAlH_4 ,¹⁵⁷ von McMurry das Cu/Zn-Paar,¹⁵⁸ und von Fürstner

2. Kommunikation über Rutheniumvinyl-substituierte Diphenylethene

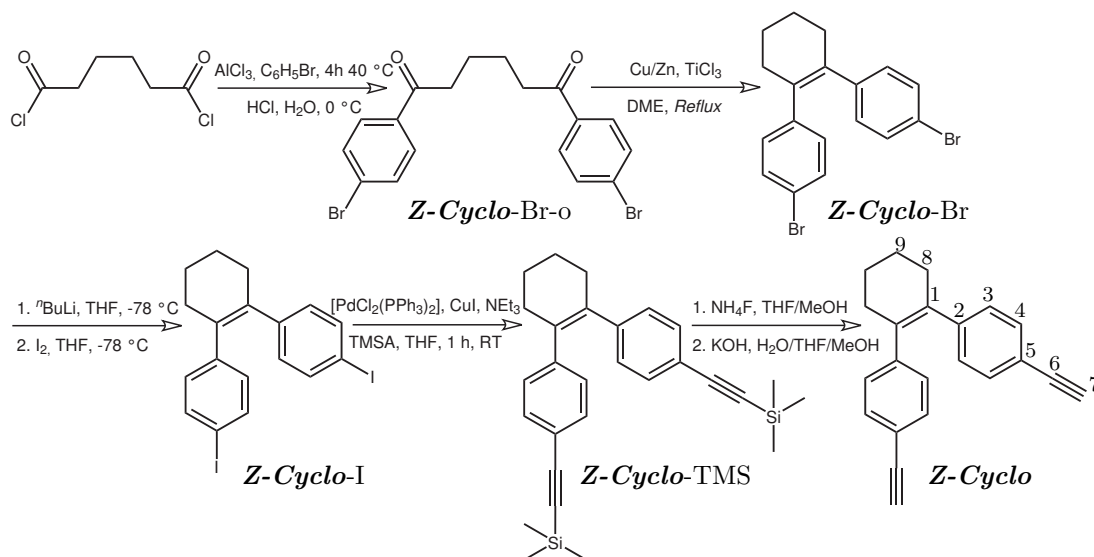
sowohl Kalium-Graphit^{159,160} als auch Na/Al₂O₃¹⁶¹ mit gutem Erfolg verwendet, um TiCl₃ zu niedervalentem Titan zu reduzieren.

Schema 2.6: Versuchte Synthese von 1,6-Bis(4-iodphenyl)hexan-1,6-dion.



Das eingesetzte disubstituierte 1,6-Diphenyl-hexan-1,6-dion kann mithilfe einer Friedel-Crafts-Acylierung des substituierten Aromaten mit Adipoylchlorid dargestellt werden (Schema 2.6). Der substituierte Aromat dient dabei gleichzeitig als Lösungsmittel. Um eine hohe Reaktivität in einer anschließenden Sonogashira-Reaktion zu gewährleisten, wurde in einem ersten Versuch Iodbenzol für die Acetylierung eingesetzt, wobei sich aber die C–I-Bindung als zu instabil erwies. Es wurde als Produkt nicht das erwartete 1,6-Bis(4-iodphenyl)hexan-1,6-dion erhalten, sondern mehrfach substituierte Iodaromaten, wovon das *meta*-Diiodbenzol nach einer Resublimation rein gewonnen werden konnte.

Schema 2.7: Synthese von *Z-Cyclo*.



In einer zweiten Reaktion wurde, einer bekannten Prozedur von Jaunin *et al.* folgend, 1,6-Bis(4-bromphenyl)hexan-1,6-dion durch Reaktion von Adipoylchlorid mit Brombenzol in Anwesenheit von einer stöchiometrischen Menge AlCl₃ dargestellt.¹⁶² Die Ausbeute

betrug 24,9 % und die Identität der Verbindung konnte durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Im zweiten Schritt folgte die intramolekulare McMurry-Kupplung. Als Quelle für niedervalentes Titan wurde die Variante von McMurry mit TiCl_3 , dem Cu/Zn-Paar und DME gewählt, welche gute Ausbeuten und einfache Handhabbarkeit versprach (Schema 2.6 auf der vorherigen Seite). Die Reaktion wird üblicherweise unter starker Verdünnung durchgeführt, wobei eine Spritzenpumpe zum Einsatz kommt. Bei der präparativen Darstellung war dies jedoch überflüssig, da die Zugabe von 300 mL DME über 9 h problemlos mit einem Tropftrichter möglich ist. Das TiCl_3 wurde über 1 h in DME mit dem Cu/Zn-Paar vorreduziert.¹⁵⁸ Das Diketon wurde in zwei Portionen jeweils über 9 h unter Rückflussbedingungen zugetropft. Nach jeder Zugabe wurde die Reaktion durch 12 h Rückfluss vervollständigt. Nach der Aufarbeitung konnte **Z-Cyclo-Br** in 36,3 % erhalten werden.

Es wurde kein Versuch unternommen, die Sonogashira-Kupplung an dem Bromderivat durchzuführen. Stattdessen wurde der Halogenaustausch in der bereits für die Reaktion von **Z-St-Br** zu **Z-St-I** beschriebenen Art und Weise durchgeführt. Nach der üblichen Aufarbeitung durch Zugabe von wässriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung und einmaliger Umkristallisation aus Hexan wurde das **Z-Cyclo-I** in 62,8 % Ausbeute erhalten.

Tabelle 2.5.: ^1H -NMR-Daten der Diphenylcyclohexene.

	Aromatisch $H_{3/4}$		Cyclohexen		Alkin/TMS
	δ	δ (M, $^3J_{\text{H-H}}$)	δ	δ (M)	δ (M)
Z-Cyclo-Br-o	7,81	7,60 (dm, 8,6 Hz)	3,00	1,82 (m)	
Z-Cyclo-Br	7,23	6,83 (dm, 8,5 Hz)	2,39	1,81 (m)	
Z-Cyclo-I	7,44	6,72 (dm, 8,4 Hz)	2,39	1,81 (m)	
Z-Cyclo-TMS	7,20	6,88 (dm, 8,4 Hz)	2,42	1,82 (m)	0,23 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)
Z-Cyclo	7,24	6,92 (dm, 8,3 Hz)	2,43	1,83 (m)	3,02 (s, $\text{C}\equiv\text{CH}$)

Die Sonogashira-Kupplung des **Z-Cyclo-I** wurde analog zur Darstellung des **Z-St-TMS** durchgeführt. Nach der Aufarbeitung durch Abziehen der Lösungsmittel und Extraktion mit Et_2O und Toluol wurde ein dunkelbraunes Produkt erhalten. Um das in Hexan nur schwer lösliche Produkt vom entstandenen Palladiumschwarz abzutrennen, wurde der Rückstand mit CH_2Cl_2 und Hexan auf SiO_2 aufrotiert und in einer Soxhlet-Apparatur zwei Tage mit Pentan extrahiert. Dies ist möglich, da die Reaktion quantitativ abläuft und im Gegensatz zu einer Chromatographie mit Laufmittelgemischen aus z.B. Ethylacetat oder CH_2Cl_2 mit Petrolether oder Hexan das Palladiumschwarz nicht

extrahiert wird, sodass ein rein weißer Feststoff erhalten werden konnte. Die Ausbeute betrug 84,5 %.

Tabelle 2.6.: ^{13}C -NMR-Daten der Diphenylcyclohexene.

	Aromatisch			Cyclohexen			Alkin		SiMe ₃
	C ₂	C _{3/4}	C ₅	C ₁	C ₈	C ₉	C ₆	C ₇	
<i>Z-Cyclo</i> -I	134,6	130,9	136,9	91,4	142,9	31,7	23,0		
<i>Z-Cyclo</i> -TMS	135,1	131,4	128,8	120,4	143,9	31,5	23,0	105,3 93,8	0,0
<i>Z-Cyclo</i>	135,2	131,6	128,9	119,4	144,2	23,0	31,6	83,7 76,9	

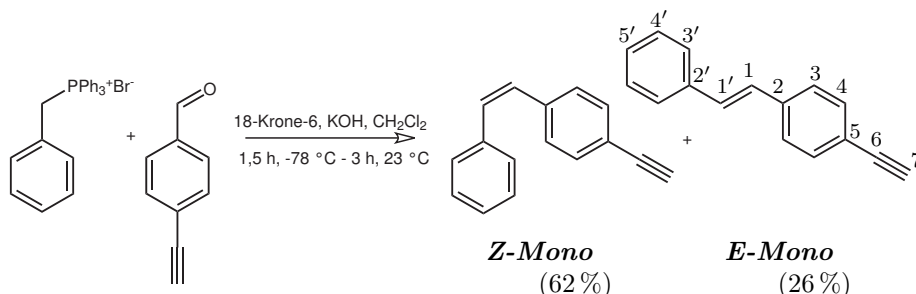
Die Entschüttung des ***Z-Cyclo***-TMS mit NH₄F in einer Mischung aus THF und MeOH führte nach der Aufarbeitung nur zu partieller Entschüttung. Durch Zugabe einer wässrigen KOH-Lösung zu dem Gemisch in MeOH und THF wurde innerhalb von einer Stunde bei Raumtemperatur die Abspaltung der TMS-Gruppe vervollständigt. ***Z-Cyclo*** konnte als gelbes Pulver in 80,0 % Ausbeute erhalten werden. Die Identität aller dargestellten Verbindungen kann anhand der ^1H -NMR- (Tab. 2.5 auf der vorherigen Seite) und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Messungen (Tab. 2.6) belegt werden. Die Struktur des ***Z-Cyclo*** wird durch eine Einkristallstrukturanalyse (Abschnitt 2.2.3.5 auf Seite 50) zusätzlich bestätigt.

2.2.1.4. Darstellung von (*E/Z*)-1-Ethynyl-4-styrylbenzol – *E-Mono*/*Z-Mono*

Die Synthese von ***E-Mono*** wurde bereits von Lee und Bazan¹⁴³ beschrieben. Er verwendet dabei eine Abwandlung der Wadsworth-Emmons-Variante der Wittig-Reaktion, welche von Baker und Sims beschrieben wurde.¹⁶³ Durch Zugabe einer geringen Menge Kronenether zur Reaktion eines Diethylbenzylphosphonats mit NaH und 4-Ethynylbenzaldehyd in THF konnte die Reaktionstemperatur deutlich abgesenkt werden. Dies führt zu höheren Ausbeuten und weniger Zersetzung. Um das ***Z-Mono*** darzustellen, wurde die Methode, nach der bereits das ***Z-St***-Br mit zufriedenstellender Ausbeute dargestellt werden konnte, verwendet (Schema 2.8 auf der nächsten Seite). Die Reaktion wurde durchgeführt, indem eine Mischung von Benzyltriphenylphosphonium-bromid, 18-Krone-6 und 4-Ethynylbenzaldehyd in CH₂Cl₂ bei –78 °C mit KOH versetzt wurde. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur und wässriger Aufarbeitung wurde ein Isomerengemisch erhalten, welches durch eine Chromatographie mit Petrolether über SiO₂ aufgetrennt werden konnte. Das (*E*)-Isomer kann durch Vergleich mit den von Lee und Bazan veröffentlichten NMR-Daten als solches identifiziert werden.¹⁴³ Die Struktur

des (*Z*)-Isomers kann durch die NMR-spektroskopischen Daten ebenfalls verifiziert werden.

Schema 2.8: Synthese von *E-Mono* und *Z-Mono*.



Der Unterschied in Gesamtausbeute und Stereoselektivität zwischen den Reaktionen zum *Z-Mono* und *E-Mono* und zum *Z-St-Br* (hier wurde nur die isomerenreine (*Z*)-Verbindung erhalten) ist in der unterschiedlichen Löslichkeit der jeweiligen (*E*)-Isomere zu suchen. Während *E-Mono* sich bereits in Hexan oder Petrolether löst und auch in diesen Lösungsmitteln chromatographiert werden kann, ist *E-St-Br* in allen Lösungsmitteln nur mäßig löslich und wird schon mit einer Flash-Chromatographie mit Hexan als Laufmittel vollständig abgetrennt. Ausbeute und Stereoselektivität sind also in beiden Reaktionen vergleichbar.

2.2.1.5. NMR-spektroskopische Charakterisierung

Die Signale der Arylprotonen aller synthetisierten Diphenylethene liegen im für Aromaten üblichen Bereich zwischen 7 ppm und 8 ppm. Die $^3J_{H-H}$ -Kopplungskonstanten betragen durchgehend 8,3–8,6 Hz. Eine Ausnahme sind die Protonen der unsubstituierten Phenylringe bei den einfach substituierten Verbindungen. Dort liegt sie bei 7,1 Hz bzw. 7,3 Hz für das (*E*)-Isomer. Die Signalmultiplizitäten werden hier grundsätzlich als Dublett von Multipletts (dm) angegeben, da durch die *para*-Disubstitution des Aromaten mit zwei unterschiedlichen Substituenten ein *AA'**BB'*-Spinsystem und somit ein Spektrum höherer Ordnung erhalten wird.¹⁶⁴ Die Aufspaltung der Signale zu Pseudotripletts geht somit auf mehrere Kopplungen zurück, so dass die Angabe einer Kopplungskonstante für diese nicht sinnvoll ist.

Ein genereller Trend kann in den chemischen Verschiebungen der einzelnen Isomere beobachtet werden. Die Signale der (*Z*)-Isomere und der Cyclohexen-Derivate liegen generell bei höherem Feld als die der entsprechenden (*E*)-Isomere, wobei die Cyclohexen-Derivate die stärkste Hochfeldverschiebung aufweisen. Innerhalb eines Isomers weisen

die *o*- und *m*-Protonen für die Iodverbindung die stärksten Unterschiede auf, bei den anderen Substituenten sind die Unterschiede relativ gering.

Für die Ethen-Protonen ist ebenfalls zu beobachten, dass die Signale in den (*Z*)-Isomeren deutlich hochfeldverschoben sind, sie erlauben somit am einfachsten die Abschätzung der Isomerenreinheit einer Verbindung. Exemplarisch ist das ^1H -NMR-Spektrum der beiden einfach substituierten Diphenylethene dargestellt (Abb. A.1 auf Seite 361), bei dem aufgrund der Asymmetrie auch die Kopplungen zwischen den Ethen-Protonen sichtbar sind. Die Kopplungskonstante für das (*E*)-Isomer beträgt 16,4 Hz, die des (*Z*)-Isomers ist mit 12,2 Hz erwartungsgemäß deutlich kleiner. Die Alkin-Protonen werden generell, wie bei aromatischen Alkinen üblich, bei ca. 3,0–3,10 ppm beobachtet und die CH_3 -Protonen der TMS-Funktion treten bei etwas über 0,2 ppm in Resonanz.

In den ^{13}C -NMR-Spektren sind vor allem die Signale der *ipso*-Kohlenstoffatome C_5 empfindlich gegenüber den unterschiedlichen Substituenten. Für die Iodderivate wird hier eine starke Tieffeldverschiebung zu Werten von etwas über 90 ppm beobachtet. Für die freien und geschützten Alkin-substituierten Aromaten wird eine Verschiebung von ca. 120 ppm beobachtet. Die Alkin-Kohlenstoffe selbst zeigen deutlich unterschiedliche Signale in Abhängigkeit von ihren Substituenten. In freien Alkinen werden diese bei ca. 84 ppm bzw. 78 ppm beobachtet, wohingegen die TMS-geschützten Alkine deutlich hochfeldverschoben bei ca. 105 ppm bzw. 95 ppm in Resonanz treten. In ihren ^{13}C -NMR-Verschiebungen unterscheiden sich die (*E*)- und (*Z*)-Isomere nur geringfügig voneinander (Tab. 2.7), eine Unterscheidung der Isomere ist daher auf Basis der ^{13}C -NMR-Spektren nicht möglich.

Tabelle 2.7.: ^{13}C -NMR-Daten von ***E*-Mono** und ***Z*-Mono**; Werte von ***E*-Mono** sind Lit.:¹⁴³ entnommen.

	Aromatisch				Ethen	Alkin	
	$\text{C}_{2, 2'}$	$\text{C}_{3, 4, 3', 4'}$	$\text{C}_{5'}$	C_5	$\text{C}_{1, 1'}$	C_6	C_7
<i>Z</i>-Mono	137,8 136,8	131,9, 128,8 (2C), 128,3	127,3	120,6	131,2	83,7 129,3	77,5
<i>E</i>-Mono	138,0 137,2	132,7, 129,0, 126,8, 126,6	130,1	121,2	128,2	83,6 128,0	78,1

2.2.2. Synthese der Rutheniumvinyl-substituierten Diphenylethene

Zur Darstellung der Rutheniumvinyl-substituierten Diphenylethene (Schema 2.9 auf Seite 30) wurde auf zwei Arten verfahren. Bei der ersten Variante wurde ein geringer

Überschuss des entsprechenden Alkins mit $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ im festem Zustand unter einer Stickstoffatmosphäre vermengt und im Anschluss mit CH_2Cl_2 versetzt. Diese Variante macht für Monoalkine Sinn, da hier durch den Einsatz eines Überschusses des Alkins keine Gefahr der Bildung von Produktgemischen aus ein- und zweifach hydrometallierten Verbindungen besteht. Auch **KS-Z** wurde auf diese Weise rein erhalten.

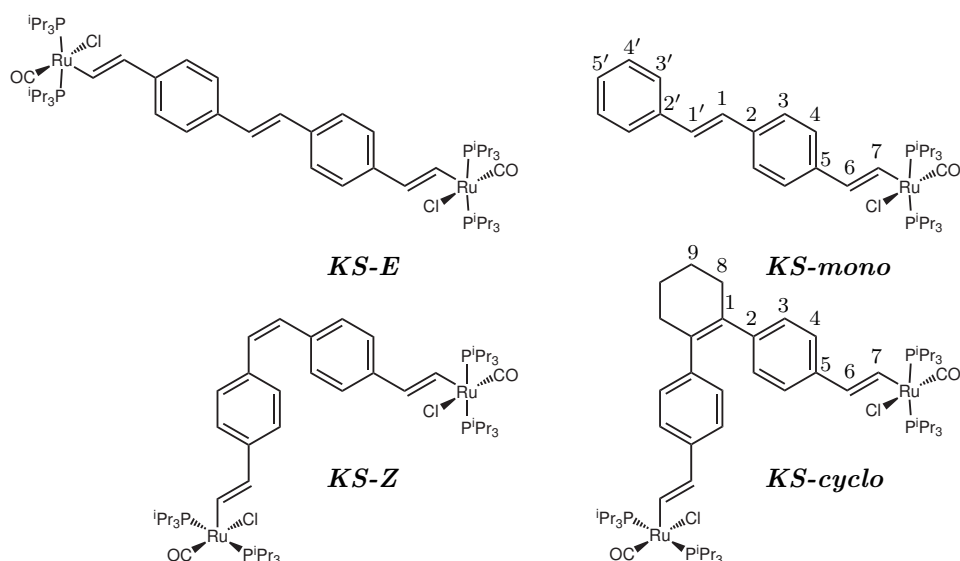
Bei der zweiten Variante wird ein geringer Überschuss des Alkins in hoher Verdünnung zu einer konzentrierten Lösung von $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ getropft, so dass ein kontinuierlicher Überschuss des Rutheniumhydrid-Komplexes vorhanden ist. Aufgrund der schnellen Reaktion von arylsubstituierten terminalen Alkinen mit $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ reagiert der Ligand immer vollständig ab, wodurch nach Abschluss der Zugabe ein reines, zweifach hydrometalliertes Produkt erhalten wird. Der geringfügige Überschuss an nicht umgesetztem Liganden kann durch Überschichten mit MeOH abgetrennt werden, da er in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ -Mischungen in ausreichendem Maße löslich ist. Würde Rutheniumhydrid im Überschuss verwendet, wäre eine Abtrennung erschwert, da es sich hinsichtlich seiner Löslichkeit von den Vinylkomplexen kaum unterscheidet. Nach einer Reaktionszeit von 0,5–1,5 h wurde das Lösungsmittel jeweils auf ca. 2 mL eingeeengt. Die konzentrierte Lösung wurde mit MeOH überschichtet. Nach dem Vermischen der Phasen wurden jeweils rote Kristalle erhalten, die durch Abheben des Lösungsmittels und Waschen mit MeOH isoliert wurden. Alleine das bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 relativ schwer lösliche **KS-E** wurde durch Abkühlen einer in der Wärme gesättigten CD_2Cl_2 -Lösung auf -20°C auskristallisiert. Die Ausbeuten lagen für alle Verbindungen bei 80–90 %. Es konnten Einkristalle von allen Verbindungen erhalten werden, welche die Bestimmung der Molekülstrukturen im Kristall erlaubten.

Die Verbindungen liegen als rostrote Feststoffe vor und sind weitgehend unempfindlich gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit. Dennoch werden sie unter Schutzgasatmosphäre gelagert. Bis auf **KS-E** lösen sie sich sehr gut in organischen Lösungsmitteln wie THF, Toluol oder chlorierten Kohlenwasserstoffen. In stark polaren Lösungsmitteln wie Alkoholen und stark unpolaren Lösungsmitteln wie reinen gesättigten Kohlenwasserstoffen sind sie jedoch kaum löslich. Die Verbindungen wurden durch UV/Vis-, IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert.

2.2.2.1. NMR-spektroskopische Charakterisierung der Komplexverbindungen

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen an den Diphenylethen-verbrückten Rutheniumvinyl-Komplexen bestätigen deren Struktur. In den ^1H -NMR-Spektren werden weder das Hydridsignal des $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ bei $-24,2$ ppm noch das Signal der

Schema 2.9: Dargestellte Rutheniumvinyl-substituierte Diphenylethene.



Ethynylprotonen der arylsubstituierten Alkine bei ca. 3,1 ppm gefunden. Anstelle dessen treten bei allen Komplexen zwei Signale bei 8,4–8,7 ppm und bei 5,5–6,0 ppm auf, welche Kopplungskonstanten von 13,4 Hz zueinander und von ca. 1 Hz bzw. 2 Hz zu zwei weiteren Atomen aufweisen. Die Kopplungskonstanten von 13,4 Hz liegen im Bereich einer vinyllischen $^3J_{\text{H-H}}$ -Kopplung. Eine Aussage über die Doppelbindungsgeometrie lässt dieser Wert allein nicht zu, da er sowohl im Bereich einer (*E*)- als auch einer (*Z*)-Kopplung ist. Die Kopplungen von ca. 1 Hz bzw. 2 Hz sind auf Kopplungen zu den beiden Phosphoratomen zurückzuführen. Sie zeigen den für Heteroatomkopplungen typischen Trend einer nicht stetigen Abnahme der Kopplungskonstante mit steigendem Abstand. Das den P-Atomen nähere H_α -Proton zeigt eine nur halb so große Kopplungskonstante wie das H_β -Proton (Tab. 2.8 auf der nächsten Seite).

Die aromatischen Protonen zeigen wiederum die für ein $AA'BB'$ -Spinsystem typischen Dubletts von Multipletts. Die $^3J_{\text{H-H}}$ -Kopplung beträgt bei allen Verbindungen 8,3 Hz. Wie bei den organischen Diphenylethenen werden sowohl die aromatischen als auch die Ethen-Protonen der (*Z*)-Isomere bei deutlich höherem Feld beobachtet als in den (*E*)-Isomeren. Alle aromatischen Protonen treten im Vergleich zu ihren Alkin-Präkursoren bei um 0,2–0,4 ppm höherem Feld in Resonanz.

Für alle Verbindungen werden die P^iPr_3 -Methinprotonen als Multiplett zwischen 2,6 ppm und 2,8 ppm beobachtet, da sie durch die $^2J_{\text{H-P}}$ -Kopplung zu einem Phosphoratom und die $^3J_{\text{H-H}}$ -Kopplung zu zwei Gruppen diastereotoper Methylprotonen in

Tabelle 2.8.: ^1H -NMR-Daten der Rutheniumvinyl-substituierten Diphenylethene; δ in ppm; Kopplungskonstante J in Hz.

Verbindung	Vinyl- H_α	Vinyl- H_β	H_3	H_4	Ethen
	δ (M, $^3J_{\text{H-P}}$)	δ (M, $^3J_{\text{H-H}}$, $^4J_{\text{H-P}}$)	δ	δ (M, $^3J_{\text{H-H}}$)	δ (M, $^3J_{\text{H-H}}$)
<i>KS-E</i>	8,69 (dt, 1,1)	6,02 (dt, 13,4, 2,1)	7,31	7,01 (dm, 8,3)	6,93 (s)
<i>KS-Z</i>	8,61 (dt, 1,0)	5,37 (dt, 13,4, 2,0)	7,13	6,89 (dm, 8,3)	6,37 (s)
<i>KS-cyclo</i>	8,40 (dt, 1,1)	5,89 (dt, 13,4, 2,2)	6,82	6,76 (dm, 8,3)	
<i>KS-mono</i>	8,75 (dt, 1,0)	6,04 (dt, 13,4, 2,1)	7,36	7,04 (dm, 8,3)	7,01 (H_1) 7,07 (d, 16,3)

ein Dublett von Quartetts von Quartetts aufgespalten werden. Die $^3J_{\text{H-P}}$ -Kopplung beträgt 13,0–13,5 Hz. Die Methylprotonen werden jeweils als Dubletts von Dubletts mit einer $^3J_{\text{H-H}}$ -Kopplung von 7,05–7,20 Hz beobachtet. Die Methylprotonen sowohl innerhalb eines als auch zwischen den verschiedenen Komplexen unterscheiden sich nur geringfügig (0,3–0,4 ppm) hinsichtlich ihrer chemischen Verschiebung. Alle diese Werte sind im Einklang mit den in der Literatur bekannten Vinylkomplexen des Rutheniums.⁸

Dies wird durch die Daten der ^{13}C -NMR-Spektroskopie weiter bestätigt. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Isomeren beschränken sich, neben denen der zentralen Ethen-Brückenatome, vor allem auf die *ortho*- und *meta*-C-Atome. Bei den (*Z*)-Isomeren sind die Signale der C_3 -Atome systematisch zu tieferem Feld und die der C_4 -Atome zu höherem Feld verschoben. Die Resonanzfrequenz der Ethen-Brückenatome zeigen genauso wie die der direkt daran gebundenen C_2 -Atome keinen einheitlichen Trend, da sich sowohl die beiden (*Z*)- (***KS-Z*** und ***KS-cyclo***) aber auch die (*E*)-Isomere (***KS-mono*** und ***KS-E***) aufgrund der unterschiedlichen Substituenten deutlich voneinander unterscheiden. Für die C_5 -Atome wird eine Kopplung zu zwei Atomen und eine geringe Abhängigkeit von der Doppelbindungsgeometrie gefunden. Allerdings treten bei den (*E*)-Isomeren die Kohlenstoffatome bei tieferem Feld in Resonanz.

Auch die Signale der Carbonylfunktion und die der beiden Vinyl-C-Atome sind durch Kopplung zu zwei P-Atomen in Triplets aufgespalten. Die direkte Bindung an das Rutheniumatom mit seinen zwei Phosphan-Substituenten geht daraus direkt hervor. Die Kopplungskonstanten fallen in diesem Fall mit steigendem Atomabstand stetig. Auch für die Methin-C-Atome des Phosphans wird eine Kopplung zu den Phosphoratomen beobachtet, wobei hier die $^1J_{\text{C-P}}$ - und die $^3J_{\text{C-P}}$ -Kopplung über das Ru-Zentralatom hinweg nahezu identisch sind, was zur Beobachtung einer virtuellen Kopplung mit nicht exakt bestimmbarer Kopplungskonstanten führt. Die diastereotopen Methylprotonen der Phosphanliganden werden wieder bei unterschiedlichen Verschiebungen beobachtet,

2. Kommunikation über Rutheniumvinyl-substituierte Diphenylethene

Tabelle 2.9.: ^{13}C -NMR-Daten der Rutheniumvinyl-substituierten Diphenylethene; δ in ppm; Kopplungskonstante J in Hz.

Verbindung	Aromatische C-Atome				Ethen	
	C_2	C_3	C_4	C_5	C_1	$\text{C}_{1'}$
	δ	δ	δ	δ (M, $^4J_{\text{C-P}}$)	δ	δ
<i>KS-E</i>	133,8	126,8	124,5	138,2 (t, 2,0 Hz)	127,1	
<i>KS-Z</i>	133,5	129,3	123,9	137,9 (t, 2,0 Hz)	129,1	
<i>KS-cyclo</i>	140,1	129,3	123,6	136,8 (t, 2,1 Hz)	124,3	
<i>KS-mono</i>	133,1	127,0	124,5	138,5 (t, 2,0 Hz)	126,7	129,0

wobei die Unterschiede mit 0,2–0,3 ppm sehr gering sind. Eine Kopplung zu den P-Atomen wird nicht beobachtet, da diese unterhalb der natürlichen Linienverbreiterung der Signale liegt. Diese Signale wurden bereits von Esteruelas und Werner für andere Vinylkomplexe des Rutheniums so beschrieben.³

Tabelle 2.10.: ^{13}C -NMR- und ^{31}P -NMR-Daten der Rutheniumvinyl-substituierten Diphenylethene; ^a: Triplet; ^b: Virtuelles Triplet; δ in ppm; Kopplungskonstante J in Hz.

Verbindung	CO	Vinyl- C_α	Vinyl- C_β	P(CH(CH ₃) ₂) ₃		^{31}P -NMR
	δ ($^2J_{\text{C-P}}$) ^a	δ ($^2J_{\text{C-P}}$) ^a	δ ($^3J_{\text{C-P}}$) ^a	CH	CH ₃	δ
	δ ($J_{\text{C-P}}$) ^b			δ ($J_{\text{C-P}}$) ^b	δ	
<i>KS-E</i>	203,4 (13,1)	152,6 (11,0)	134,6 (3,4)	25,0 (9,8)	20,2 19,9	38,7
<i>KS-Z</i>	203,3 (13,2)	152,1 (10,8)	134,5 (3,3)	24,9 (9,9)	20,1 19,9	38,7
<i>KS-cyclo</i>	203,4 (13,2)	149,9 (10,9)	134,6 (3,5)	24,8 (9,8)	20,1 19,9	38,5
<i>KS-mono</i>	203,3 (13,1)	153,2 (10,8)	134,3 (3,5)	24,9 (9,9)	20,1 19,8	39,2

In der direkten Koordinationssphäre des Rutheniums sind kaum mehr Einflüsse auszumachen, welche auf die Konfiguration der zentralen Doppelbindung zurückzuführen sind. Lediglich die Signale der C_α -Atome weichen voneinander ab, ein systematischer Trend ist jedoch aufgrund der räumlichen Distanz nicht eindeutig erkennbar. Aus dem gleichen Grund werden auch im ^{31}P -NMR-Spektrum nahezu identische Verschiebungen beobachtet. Es werden ausschließlich Singulets von zwei bzw. vier gleichen P-Atomen erhalten, die eine Verschiebung von ca. 39 ppm aufweisen. Dies ist im Einklang mit publizierten Daten, bei denen ^{31}P -Verschiebungen von ca. 38 ppm für P^iPr_3 -Vinylkomplexe des Rutheniums mit aromatischen Substituenten an der Vinylfunktion gefunden wurden.^{2,86}

2.2.3. Einkristallstrukturanalyse

Die Strukturen der Diphenylethene sind nicht nur aufgrund ihrer Variabilität Gegenstand ausführlicher Forschungen. Um die Interpretation von Parametern aus spektroskopischen oder elektrochemischen Messungen zu unterstützen und die Einflüsse von Substituenten zu untersuchen, wurde eine Vielzahl unterschiedlich substituierter Diphenylethene strukturell charakterisiert. Allein für in *para*-Stellung (*E*)-disubstituierte neutrale Diphenylethene finden sich mehr als 166 Einträge in der „Cambridge-Structural-Database“ (CSD, Stand Mai 2011). Die Anzahl von (*Z*)-disubstituierten Diphenylethenen, die in ihrer Rotation um die C=C-Bindung nicht eingeschränkt sind, ist mit sieben Einträgen deutlich niedriger und das **1,2-DPC** ist die einzige Verbindung dieses Typs, die strukturell charakterisiert wurde. Um eine vergleichende Diskussion der Diphenylethene zu ermöglichen ist es notwendig, aussagekräftige Parameter zu definieren, an denen Unterschiede zwischen den Verbindungen herausgearbeitet werden können. Schon früh wurden diese in der Literatur definiert, dennoch wurden manche Parameter mit unterschiedlichen Variablen belegt. Eine relativ neue und klare Definition, die zudem auch für die Verbindungen in späteren Kapiteln ihre Gültigkeit besitzt, wurde von Kochi *et al.* eingeführt.¹⁶⁵

Tabelle 2.11.: Mittelwerte der Strukturparameter der in der CSD-Datenbank aufgeführten *para*-substituierten Diphenylethene; Umfang des verfügbaren Datensatzes: 166 (*E*)- und sieben (*Z*)-Verbindungen.

Bindungslängen					
(E)-Diphenylethen			(Z)-Diphenylethen		1,2-Diphenyl-cyclohex-1-en
\bar{d}	1,319 ± 0,018		\bar{d}	1,32 ± 0,02	d 1,321 ± 0,012
\bar{l}	1,472 ± 0,017		\bar{l}	1,468 ± 0,010	\bar{l} 1,480 ± 0,010
\bar{q}	11	± 18	\bar{q}	12 ± 29	\bar{q} 21,9 ± 0,4
Bindungs- und Torsionswinkel					
(E)-Diphenylethen			(Z)-Diphenylethen		1,2-DPC
$\bar{\theta}$	1,2	± 1,6	$\bar{\theta}$	8 ± 3	θ -6,2 ± 0,5
$\bar{\phi}$	7	± 6	$\bar{\phi}$	36 ± 11	$\bar{\phi}$ -49,0 ± 0,2
$\bar{\varphi}$	9	± 12	$\bar{\varphi}$	55 ± 3	φ 57,63 ± 0,19
$\bar{\chi}_{C=C-C}$	126	± 2	$\bar{\chi}_{C=C-C}$	129,2 ± 1,9	$\bar{\chi}_{C=C-C}$ 123,9 ± 0,2

In dieser Definitionen bezeichnet der Parameter θ den Diederwinkel $C_{Ph}-C=C-C_{Ph}$ an der zentralen Ethenbindung.ⁱⁱ Der Parameter ϕ errechnet sich aus dem Mittelwert der Torsionswinkel $C=C-C_{ipso}-C_{ortho}$ (ein negativer Wert zeigt eine Drehung gegen den Uhrzeigersinn an). Kochi definiert zusätzlich einen neuen Parameter q , der sich

hervorragend für die Diskussion von oxidierten oder reduzierten Verbindungen dieses Typs eignet. Er errechnet sich nach der Formel $q = 100 \cdot \frac{d_1 - d_2}{d_1^o - d_2^o}$, wobei die Werte $d_1^o = 1,444(2) \text{ \AA}$ und $d_2^o = 1,354(2) \text{ \AA}$ durch Mittelwertbildung über 50 Chinomethane aus der CSD-Datenbank von Kochi ermittelt wurden.ⁱⁱⁱ Dieser Parameter ist auch für die Diskussion von Neutralverbindungen nützlich, da sich abhängig von den Substituenten am Phenylring geringe chinoide Verzerrungen einstellen können. Zusätzlich wird hier noch ein Parameter φ diskutiert, der den Winkel angibt, den die beiden Phenylringebenen gegeneinander einnehmen. In Tab. 2.11 auf der vorherigen Seite sind die Literaturdaten der drei in diesem Kapitel betrachteten Verbindungstypen einander gegenübergestellt.

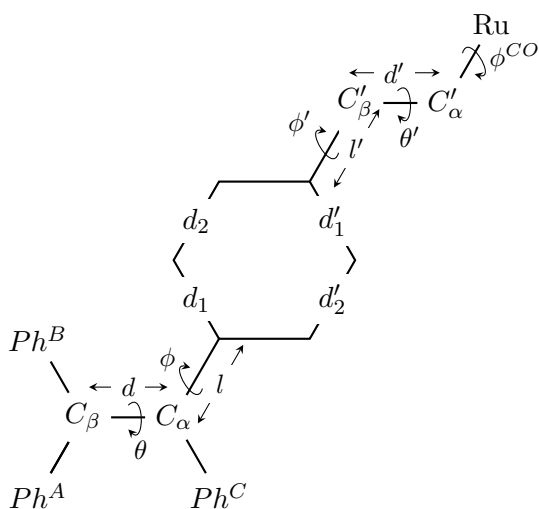


Abbildung 2.1.: Definition der Länge der zentralen Ethenbindung d , der Bindungslänge zum Phenylring l , der Planarität des Olefins θ , der Koplanarität der Phenylringe ϕ und der chinoiden Verzerrung q nach Kochi;¹⁶⁵ zusätzlich sind die entsprechenden Werte für die Ru-Vinylbindung: d' , l' , θ' , ϕ' und ϕ^{CO} angegeben.

Das gleiche Schema zur Beschreibung von Doppelbindungen lässt sich natürlich auch auf die Vinylbindung am Ruthenium in den hier vorgestellten Komplexverbindungen anwenden. Die Bezeichnung der Parameter ist analog, zur Unterscheidung werden sie mit einem Apostroph gekennzeichnet. Aufgrund der asymmetrischen Substitution treten bei der Beschreibung der Vinylbindung anstelle eines Torsionswinkels ϕ dann die

ⁱⁱZur besseren Übersichtlichkeit werden die Abweichungen der Torsionswinkel von der Planarität diskutiert, also $\theta = (180^\circ - \angle_{C_{ipso}-C=C-C_{ipso}})$, so dass sich immer ein Wert $|\theta| < 90^\circ$ ergibt.

ⁱⁱⁱKochi bezeichnet die Werte d_1^o und d_2^o im Original als d'_1 und d'_2 . Um Verwechslungen mit den für die Ru-Vinylbindung verwendeten Werten zu vermeiden, wurde hier diese Benennung bevorzugt.

zwei Parameter ϕ' und ϕ^{CO} auf, welche die Beschreibung der Torsionswinkel um diese Doppelbindung erlauben.

2.2.3.1. Molekülstruktur von *KS-E* im Kristall.

Der Komplex *KS-E* kristallisiert in einem triklinen Gitter in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Eine Elementarzelle beinhaltet ein Molekül *KS-E* und vier CD_2Cl_2 -Moleküle, von denen zwei fehlgeordnet sind. Das *KS-E*-Molekül besitzt ein Inversionszentrum in der Mitte der zentralen Ethenbindung, wodurch die beiden Ruthenium-Einheiten einander identisch sind. Die Molekülstruktur von *KS-E* weist die für fünffach koordinierte Vinylkomplexe des Rutheniums typische, verzerrt quadratisch-pyramidale Koordination am Ruthenium auf. Das Rutheniumatom sitzt mit 0,1520(3) Å nur wenig oberhalb der aus den Chloro-, Carbonyl- und Phosphanliganden gebildeten Pyramidenbasis. Die üblichen Bindungsabstände in Rutheniumvinyl-Komplexen mit P^iPr_3 -Liganden liegen bei 2,432–2,471 Å für die Ru–Cl-, 2,387–2,414 Å für die Ru–P- und 1,797–1,830 Å für die Ru–C_{CO}-Bindung.^{6,166,167}

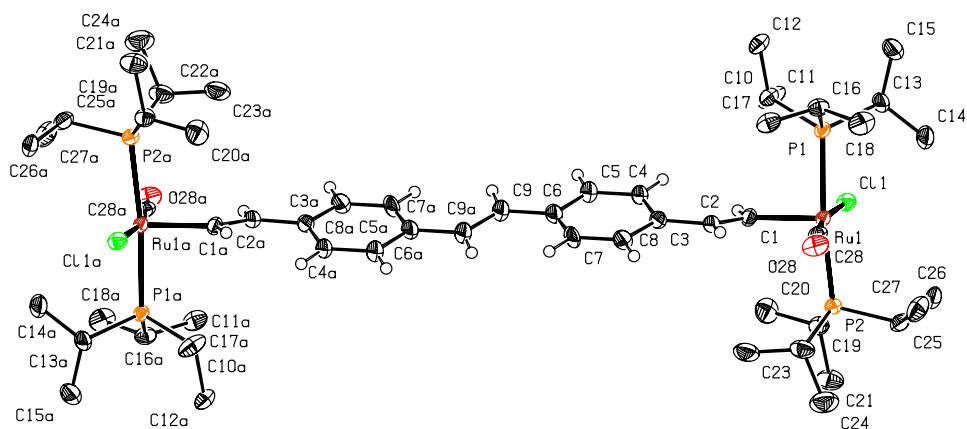


Abbildung 2.2.: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von *KS-E* im Kristall bei einem 50 % Wahrscheinlichkeitslevel; die Wasserstoffatome der P^iPr_3 -Liganden und die Solvatmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber nicht mit abgebildet.

Die Bindungen der basalen Liganden mit dem Rutheniumatom sind mit denen für andere fünffach koordinierte Rutheniumvinyl-Komplexe mit P^iPr_3 -Liganden absolut vergleichbar (Tab. 2.12 auf der nächsten Seite). Der CO-Bindungsabstand, welcher als Maß für die Elektronendichte am Ruthenium verwendet werden kann, wird üblicherweise zu 1,134–1,166 Å bestimmt. Bei oxidierten Rutheniumvinyl-Komplexen ist er kleiner ($d_{CO} = 1,083(5)$ Å).¹⁶⁶ Die exakte Bestimmung des Abstands wird jedoch oft durch eine

nicht vollständig lösbare Fehlordnung der CO- und Cl-Liganden erschwert. Dieses Phänomen wird in der Struktur von **KS-E** aufgrund von intermolekularen Wechselwirkungen (s. unten) nicht beobachtet und der CO-Abstand von 1,148(5) Å stimmt gut mit den Literaturwerten überein. Der Vinyl ligand mit seinem starken *trans*-Effekt besetzt die apikale Position über dem Rutheniumatom gegenüber der freien Koordinationsstelle. Die Ru–C_α-Bindungslänge ist sehr empfindlich auf Substituenten an der freien Koordinationsstelle und weist bei fünffach koordinierten Komplexen üblicherweise einen Wert von 1,986–2,027 Å auf. Bei **KS-E** beträgt der Wert 1,991(4) Å. Der Vinyl ligand ist planar und liegt mit der CO–Ru–Cl-Bindungsachse in einer Ebene, was an dem geringen Diederwinkel ϕ^{CO} eindeutig zu erkennen ist. Die Konjugation mit dem Phenylring ist in der Molekülstruktur jedoch eingeschränkt ($\phi' = -17,8(4)^\circ$). Die Bindungsabstände im Vinyl liganden d' und l' entsprechen den normalen Werten für Olefine und bestätigen die Doppelbindungsgeometrie der Vinylbindung.^{iv} Die Phenylringe weichen nur geringfügig von der idealen Geometrie ab, wie aus den niedrigen Werten von q und q' hervorgeht.

Tabelle 2.12.: Übersicht über die wichtigsten Bindungslängen und -winkel in der Molekülstruktur von **KS-E**.

Bindungslängen						
Diphenylethen		Vinylbindung		Komplex		
d_{C9-C9a}	1,330(6)	d'_{C1-C2}	1,332(5)	Ru–C _α	d_{Ru1-C1}	1,991(4)
l_{C9-C6}	1,468(6)	l'_{C3-C2}	1,470(6)	Ru–Cl	d_{Ru-Cl1}	2,4465(10)
q	3,9	q'	7,2	Ru–P	d_{Ru-P1}	2,4087(10)
					d_{Ru-P2}	2,4109(11)
				C≡O	$d_{Ru1-C28}$	1,816(4)
					$d_{C28-O28}$	1,148(5)
Bindungs- und Torsionswinkel						
Ethenbindung			Vinylbindung			
$\theta_{C6-C9-C9a-C6a}$		0,0(5)	$\theta'_{Ru1-C1-C2-C3}$			2,2(3)
ϕ		-6,5(5)	ϕ'			-17,8(4)
φ		0,0(2)	$\phi^{CO}_{C28-Ru1-C1-C2}$			1,5(4)
			$d_{Ru1 \dots \{P1-Cl1-P2-C1\}}$			0,1520(3)

Die Bindungsparameter d und l der zentralen Doppelbindung bestätigen deren Doppel- bzw. Einfachbindungscharakter. Abweichungen von der Planarität wie bei der Vinylbindung werden hier nicht beobachtet. Sowohl der Diederwinkel θ als auch der Winkel φ , der die Koplanarität der beiden Phenylringe beschreibt, bestätigen dies mit

^{iv} $d(C=C-C_{ar}) = 1,339 \pm 0,011$ Å und $l(C_{sp^2}-C_{ar}) = 1,470 \pm 0,015$ Å für Bindungen zwischen sp²-Ethen- und Phenylkohlenstoffen¹⁶⁸

Werten von $0,0(5)^\circ$ bzw. $0,0(2)^\circ$. Die Phenylringe sind lediglich gegen die zentrale Doppelbindung verdreht. Diese Verdrillung ist nicht unüblich für (*E*)-Diphenylethene. Die in Tab. 2.11 auf Seite 33 zusammengefassten Werte zeigen für diese Winkel (ϕ) die stärksten Abweichungen von der Planarität.

Elektronenbeugungs-Experimente in der Gasphase ("Gas-Electron-Diffraction-Studies") durch die beiden Gruppen von Trætteberg sowie Mijlhoff und Hoekstra ergaben deutliche Verzerrungen von $\phi = 30 \pm 15^\circ$, zurückzuführen auf die Abstoßung zwischen den *ortho*-Phenyl- und den Ethenprotonen.⁹⁷ Im Festkörper werden diese Winkel bei deutlich kleineren Werten beobachtet (Tab. 2.11 auf Seite 33). Zusätzlich muss aber auch eine Abhängigkeit von der Messtemperatur berücksichtigt werden. Die Gasphasenmessungen wurden bei 200°C durchgeführt. Die von Robertson und Woodward bei 0°C bestimmte Molekülstruktur von (*E*)-**1,2-St** wies einen Torsionswinkel $\phi = 0^\circ$ auf.⁸⁸ Eine erneute Lösung der gleichen Molekülstruktur bei -160° durch Hoekstra, Meertens und Vos im Jahr 1975 ergab einen Winkel von $\phi = 3,4\text{--}6,8^\circ$,⁹³ der sehr gut mit dem für **KS-E** bei -150°C bestimmten Winkel von $-6,5(5)^\circ$ übereinstimmt. In Abhängigkeit von der Temperatur werden vor allem die niederenergetischen Torsionsschwingungen „ausgefroren“. Für die Struktur in Lösung sind die Konsequenzen aus diesen Messungen nicht ganz klar, zumal verschiedene (indirekte) Methoden auch zu unterschiedlichen Ergebnissen bezüglich der Planarität der (*E*)-Diphenylethene kommen.^{89,102,109,169–172} In Lösung ist jedoch auch für **KS-E** eine stärkere Torsion zu erwarten, da Packungseffekte, welche zu diesen planaren Strukturen führen, wegfallen.

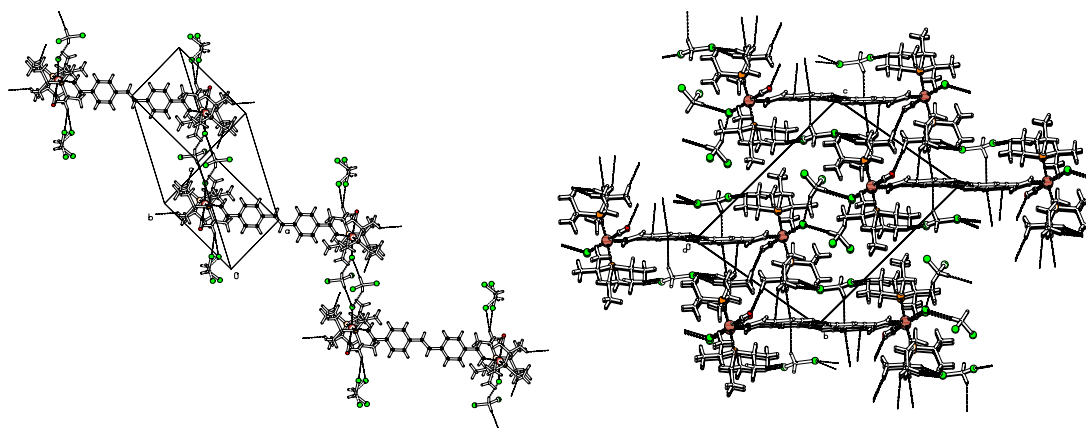


Abbildung 2.3.: Darstellung der Packungsmuster im Kristall von **KS-E**; in der linken Abbildung ist die Zickzack-förmige Verkettung von Molekülen über je zwei verbrückende CD_2Cl_2 -Moleküle dargestellt; die rechte Abbildung zeigt das generelle Packungsmuster und die kurzen Kontakte in Richtung der *a*-Achse des Kristalls.

Die Packung im Kristall von **KS-E** kommt durch jeweils zwei Cl \cdots D-Bindungen der Chloroliganden an den Rutheniumatomen zu zwei CD₂Cl₂-Solvatmolekülen zustande. Aufgrund der *trans*-Stellung der Chloroliganden innerhalb eines Komplexmoleküls werden diese über zwei CD₂Cl₂-Moleküle zu stufenförmigen, unendlichen Ketten verknüpft. Die Cl \cdots D-Bindungsabstände betragen 2,747 Å bzw. 2,710 Å und liegen daher unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien von Chlor und Deuterium. Die beiden Grundflächen der Ligandensphären der verbrückten Rutheniumatome schließen einen Winkel von 0,00(8)° ein. Obwohl die Phenylringe der über die CD₂Cl₂-Moleküle verknüpften Komplexmoleküle ebenfalls absolut parallel zueinander sind ($\angle_{Ph\cdots Ph} = 0,0(2)^\circ$), liegt der Schwerpunkt des einen Phenylringes 4,3076(18) Å oberhalb der Ebene des anderen (Abb. 2.3 auf der vorherigen Seite rechts). Genau dieser Versatz bedingt den Torsionswinkel ϕ' , da nur durch die Verdrehung der Rutheniumvinyl-Einheit gegen die Phenylringe im Packungsmuster die stufenförmige Anordnung mit den Cl \cdots D-Wechselwirkungen möglich wird. Der Cl1 \cdots C29 \cdots Cl1c-Winkel der Verbrückung beträgt 104,35(13)° und der Cl2b–C29b–Cl3b-Winkel der CD₂Cl₂-Moleküle liegt bei 111,2(3)°.

Einzelmoleküle von **KS-E** sind in der *a*-Richtung der Elementarzelle übereinander gestapelt, wobei die Stapelung in etwa einem „Brick-Wall“-Muster entspricht. Zwischen zu unterschiedlichen Schichten gehörenden Molekülen bestehen nur indirekte Kontakte über die beiden weiteren fehlgeordneten CD₂Cl₂-Solvatmoleküle. Dabei sind die einzelnen Moleküle so übereinander gestapelt, dass die voluminösen P^{*i*}Pr₃-Liganden in die Freiräume zwischen den Ru(P^{*i*}Pr₃)₂-Einheiten von Molekülen in der darüber und darunter liegenden Schicht weisen. π – π -Stacking-Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen werden nicht beobachtet, da sie zum einen versetzt und zum anderen durch Rutheniumvinyl-Komplexeinheiten voneinander räumlich getrennt sind. Die Abstände zwischen den Ebenen betragen 7,0896(18) Å bzw. 11,3972(18) Å. Die Vielzahl der intermolekularen Kontakte (Abb. 2.3 auf der vorherigen Seite) zwischen diesen Schichten stabilisieren die Struktur zusätzlich und sind für die planare Anordnung des Diphenylethen-Brückenliganden mitverantwortlich.

2.2.3.2. Molekülstruktur von **KS-mono** im Kristall.

Die Verbindung **KS-mono** kristallisiert in einem monoklinen Gitter der Raumgruppe *P*2₁. Eine Elementarzelle beinhaltet zwei, durch die Symmetrieoperation ($-x, \frac{1}{2} + y, -z$) aufeinander abgebildete, identische Moleküle von **KS-mono**. Im Vergleich zur vorhergehenden Verbindung befinden sich keine Lösungsmittelmoleküle im Kristall. Die Ru–Cl-Bindung ist mit 2,4318(6) Å kaum kürzer als bei **KS-E** (2,4465(10) Å), obwohl

hier keine $C \cdots H$ -Bindungen zu CH_2Cl_2 -H-Atomen beobachtet werden. Die übrigen Bindungslängen in der Koordinationssphäre des Rutheniums sind nahezu identisch zu denen in **KS-E**. Gleiches gilt für den Abstand des Rutheniumatoms zu der durch die basalen Liganden gebildeten Grundfläche von $0,16842(15)$ Å. Das Koordinationspolyeder am Ruthenium wird wiederum am besten durch eine verzerrte quadratische Pyramide beschrieben.

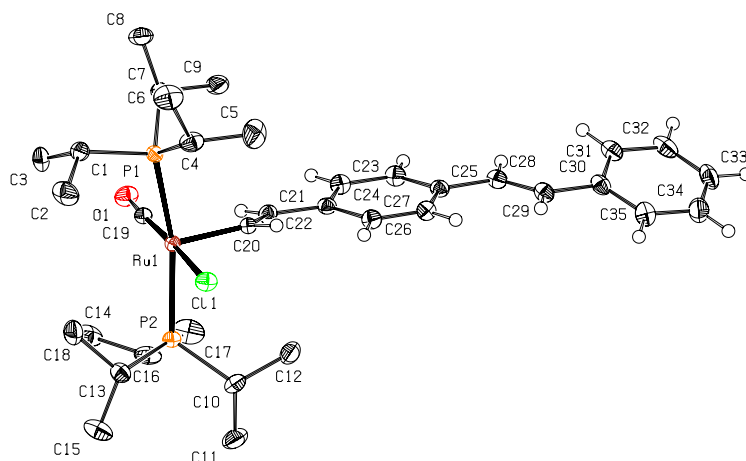


Abbildung 2.4.: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **KS-mono** auf einem 50 % Wahrscheinlichkeitslevel; die Wasserstoffatome der P^iPr_3 -Liganden wurden der Übersichtlichkeit halber nicht mit abgebildet.

Der Ligand in der apikalen Position gegenüber der freien Koordinationsstelle kann anhand der Bindungslängen d' und l' als Vinylligand identifiziert werden. Die Bindungslänge l' ist auch hier mit $1,471(3)$ Å kleiner als eine aliphatische C–C-Einfachbindung, da die Doppelbindung in Konjugation mit einem Phenylring steht. Im Vergleich zu **KS-E** sind die Abweichungen der Vinylbindung von der Planarität insgesamt größer. Zwar ist der bei **KS-E** besonders stark durch Packungseffekte beeinflusste Winkel ϕ' vom Betrag hier etwas kleiner, der Diederwinkel θ' ist jedoch deutlich erhöht. Am Winkel $\phi^{CO} = -16,7(2)^\circ$ wird deutlich, dass bei **KS-mono** nicht mehr nur die Ruthenium-vinyl-Einheit gegen den Phenylring sondern auch die Cl–Ru–CO-Bindungsachse gegen die Vinylbindung verdreht ist. Die Ursachen dafür sind, wie schon bei **KS-E**, in den Packungseffekten zu suchen und werden später besprochen.

Die Bindungslängen der zentralen Doppelbindung und ihr Abstand zum Phenylring entsprechen weitgehend den bei **KS-E** beobachteten Werten. An den Torsionswinkeln für die zentrale Doppelbindung ist zu erkennen, dass der (*E*)-Diphenylethen-Ligand nicht planar ist. Die geringfügigen Abweichungen in $\phi = 4,8(2)^\circ$ und $\theta = -3,3(2)^\circ$ sind

2. Kommunikation über Rutheniumvinyl-substituierte Diphenylethene

Tabelle 2.13.: Übersicht über die wichtigsten Bindungslängen und -winkel in der Molekülstruktur von **KS-mono**.

Bindungslängen						
Diphenylethen		Vinylbindung		Komplex		
$d_{C28-C29}$	1,326(3)	$d'_{C20-C21}$	1,340(3)	Ru-C $_{\alpha}$	$d_{Ru1-C20}$	1,994(2)
$l_{C25-C28}$	1,465(3)	$l'_{C21-C22}$	1,471(3)	Ru-Cl	$d_{Ru1-Cl1}$	2,4318(6)
q	17,2	q'	24,4	Ru-P	d_{Ru1-P1}	2,4184(6)
					d_{Ru1-P2}	2,4030(6)
				C \equiv O	$d_{Ru1-C19}$	1,810(2)
					d_{C19-O1}	1,156(3)
Bindungs- und Torsionswinkel						
Ethenbindung			Vinylbindung			
$\theta_{C25-C28-C29-C30}$		-3,3(2)	$\theta'_{Ru1-C20-C21-C22}$			4,97(16)
ϕ		4,8(2)	ϕ'			11,60(18)
φ		20,49(11)	$\phi_{C19-Ru1-C20-C21}^{CO}$			-16,7(2)
			$d_{Ru1 \cdots \{P1-Cl1-P2-C19\}}$			0,168 42(15)

jedoch im Einklang mit den im vorhergehenden Abschnitt vorgestellten Ergebnissen für die Struktur von (*E*)-Diphenylethen im Festkörper bzw. in der Gasphase. Die Torsion der Phenylringe gegeneinander um 20,49(11)° steht jedoch im deutlichen Gegensatz zu $\varphi = 0,0(2)^\circ$ in der Struktur von **KS-E**, obwohl der sterische Anspruch an der Doppelbindung für beide Strukturen vergleichbar ist. Der Winkel wird durch eine abstoßende Wechselwirkung der Olefin-Protonen mit den *ortho*-H-Atomen am Phenylring verursacht und führt zu einer Verringerung der Konjugation der Doppelbindung mit den Phenylringen. Es wird also eine Struktur eingenommen, in der sich der Verlust an Resonanzenergie und der sterische Anspruch die Waage halten. Die C_e-H \cdots H_{ortho}-Abstände von 2,17 Å und 2,22 Å für **KS-mono** bzw. 2,20 Å für **KS-E** sind jedoch nahezu identisch. Allerdings ist der Abstand des stärker verdrehten unsubstituierten Ringes ($\phi^2 = 16,6(2)^\circ$) zu dem Ethen-Proton sogar geringer. Die Einflüsse, die zu dieser Konformation führen, müssen folglich in der Packung der Einzelmoleküle gesucht werden. Ebenso verhält es sich mit den q -Werten. Trotz der deutlich von Null verschiedenen Werte kann aufgrund der Bindungslängen des Phenylringes zu den beiden Doppelbindungen (l und l') und den beiden Doppelbindungen selbst (d und d') kein Anzeichen für eine echte chinoide Verzerrung im Molekül gefunden werden.

Das Packungsmuster lässt sich am besten durch zwei ineinander geschachtelte primitive monokline Packungen beschreiben, die durch die der Raumgruppe eigenen Symmetrioperation $(-x, \frac{1}{2} + y, -z)$ erzeugt werden. Dies führt zu einer Verdrehung der Moleküle

um $43,57(10)^\circ$, ausgedrückt durch den Torsionswinkel der Ebene der Phenylringe, bzw. $32,71(8)^\circ$, ausgedrückt durch die Torsion der Ebenen durch die basalen Liganden zueinander. Dadurch bilden sich jeweils Reihen aus Molekülen welche schräg zur a,b -Ebene verlaufen und einander kreuzen. Zu unterschiedlichen Reihen gehörende, benachbarte Moleküle werden über $\text{Cl}\cdots\text{H}$ -Kontakte mit $d_{\text{Cl1}\cdots\text{H29A}} = 2,81 \text{ \AA}$ zwischen dem Chloroliganden eines Moleküls und einem Ethen-Proton eines Nachbarmoleküls verknüpft. Dieses Assoziationsmuster lässt sich wegen der sterisch anspruchsvollen P^iPr_3 -Liganden nur durch eine Verdrehung der Moleküle gegeneinander realisieren.

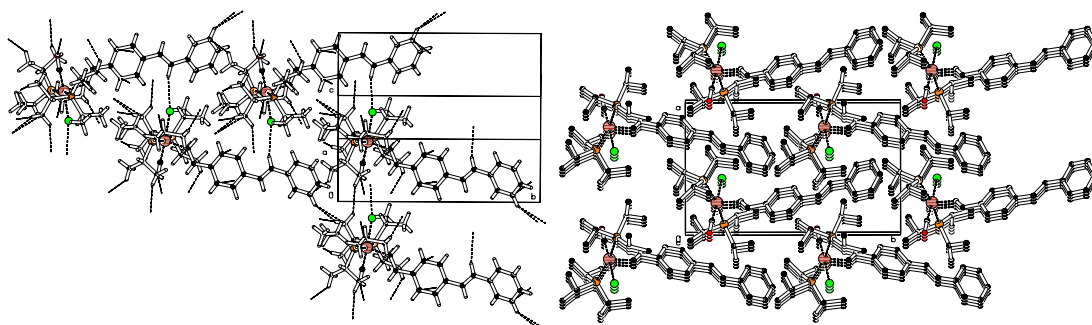


Abbildung 2.5.: Darstellung der Packungsdiagramme von **KS-mono**; links: Intermolekulare Kontakte; rechts Packungsbild entlang der c -Achse (Wasserstoffatome wurden zur Verbesserung der Übersichtlichkeit ausgespart).

Durch die Abweichung der zentralen Etheneinheit von der Planarität (vgl. $\varphi = 20,49(11)^\circ$) wird der sterische Anspruch in der Nähe des H29A-Atoms reduziert, wie an den Abständen zu den *ortho*-Wasserstoffen abgelesen werden kann. Das über eine Wasserstoffbrücke mit dem Chloroliganden assoziierte Ethenproton weist Abstände von $2,22 \text{ \AA}$ und $2,44 \text{ \AA}$ zu den *ortho*-Protonen auf. Die $\text{H}\cdots\text{H}$ -Abstände des nicht in einer Brücke gebundenen Protons sind mit $2,17 \text{ \AA}$ und $2,38 \text{ \AA}$ jeweils niedriger. Das C26-Atom im Phenylring auf der Seite der $\text{Cl}\cdots\text{H}$ -Bindung weicht der Rutheniumvinyl-Einheit des Nachbarmoleküls aus, so dass sich die C25–C26-Bindung aufweitet ($1,408(3) \text{ \AA}$) und gleichzeitig der C26–C27-Abstand verringert wird ($1,377(3) \text{ \AA}$). Dies führt zu erhöhten q -Werten. Des Weiteren weicht der mit der Ru-Komplexeinheit verbundene Styrylligand dem Styrylrest des assoziierten Nachbarmoleküls durch Rotation gegen die Cl-Ru-CO -Achse aus. Dies wiederum führt zu der ungewöhnlich starken Verdrillung der Vinylbindung ($\phi^{\text{CO}} = -16,7(2)^\circ$). Die $\text{Cl}\cdots\text{H}$ -Bindung führt also letztendlich zur den Verzerrungen im Diphenylethen. Die Planarität der zentralen Doppelbindung ist zugunsten von die Packung stabilisierenden, intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen verringert.

2.2.3.3. Molekülstruktur von *Z-St-Br* im Kristall

Die Verbindung *Z-St-Br* kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem. Eine Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten, welche die vier allgemeinen Positionen der Raumgruppe $P2_12_12_1$ besetzen. Diese vier Moleküle sind einander äquivalent, ein Einzelmolekül besteht aus zwei sich voneinander unterscheidenden Hälften.

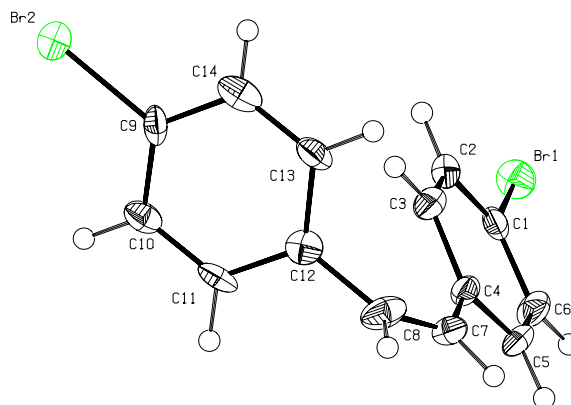


Abbildung 2.6.: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur im Kristall von *Z-St-Br* auf einem 50 % Wahrscheinlichkeitslevel.

Es werden also zwei Sätze von Parametern für die unterschiedlichen Molekülhälften erhalten, die sich teilweise stark voneinander unterscheiden (Tab. 2.14 auf der nächsten Seite). Diese Differenzen sind am auffälligsten an den Torsionswinkeln der zentralen Doppelbindung zu beobachten. Während bei dem einen Phenylring mit $\phi = 22,0(5)^\circ$ noch von einem hohen Maß an Konjugation zwischen Olefin und Phenylring gesprochen werden kann, so wird bei dem anderen Phenylring ein totaler Verlust der Koplanarität mit der zentralen C=C-Doppelbindung beobachtet ($\phi = -84,8(5)^\circ$). Die Konjugation, verursacht durch Überlappung der *p*-Orbitale der olefinischen Doppelbindung und dem π -System des Phenylringes, nimmt mit dem Kosinus von ϕ ab.¹⁷² Die geringfügige Änderung des Kosinus bei kleinen Winkeln führt dazu, dass selbst bei einem Winkel von $\phi = 22^\circ$ die Konjugation nur auf 93 % des optimalen Wertes bei $\phi = 0^\circ$ gesunken ist. Dies führt bei *Z-St-Br* zu einem insgesamt sehr stimmigen Bild aller Parameter. Der Phenylring mit dem niedrigeren Diederwinkel weist einen deutlich höheren *q*-Wert im Vergleich zu dem anderen Ring auf. Dies spricht für einen erhöhten Anteil einer chinoiden Resonanzstruktur und damit direkt für ein erhöhtes Maß an Konjugation dieses Phenylringes mit der Olefineinheit. Gut zu erkennen ist auch, wie empfindlich der Parameter *q* derartige Verzerrungen angibt, welche sich in den Werten von *l* mit

einer Bindungslängendifferenz $\Delta l = 0,01 \text{ \AA}$ eher subtil zu erkennen geben. Nebenbei wird auch der Einfluss der Brom-Substituenten in *para*-Stellung daraus ersichtlich, da auch der orthogonal zur Etheneinheit stehende Phenylring eine chinoide Verzerrung von 10,6 % aufweist. Ein gewisser partieller Doppelbindungscharakter der C–Br-Bindung zieht hier einen höheren Beitrag einer chinoiden Resonanzstruktur nach sich.

Eine derartige Asymmetrisierung der Struktur ist ein oft beobachtetes Phänomen bei (*Z*)-Diphenylethenen. Von den sieben Einträgen in der Strukturdatenbank CSD weisen fünf Strukturen einen Unterschied in den Winkeln ϕ von 11–38° auf. Die Asymmetrisierung ergibt sich aus der Balance zwischen Konjugation von zumindest einem Phenylring mit der zentralen Doppelbindung und der sterischen Abstoßung der beiden Phenylringe. Der sterische Anspruch in unmittelbarer Umgebung zur Doppelbindung äußert sich dabei vor allem durch die größeren Diederwinkel. Verglichen mit den beiden bisher besprochenen (*E*)-Isomeren mit $\theta = 0,0(5)^\circ$ und $-3,3(2)^\circ$ weicht die Doppelbindung des (*Z*)-Isomers **Z-*St***-Br mit $\theta = 5,6(6)^\circ$ nicht signifikant stärker von der Planarität ab. Deutlicher werden die Abweichungen bei den Diederwinkeln, welche die Phenylringe untereinander bzw. mit der C=C-Bindung einschließen. Wurden bei den (*E*)-Isomeren nur geringe Torsionen von $\phi = 6,0(3)^\circ$ und $4,05(15)^\circ$ beobachtet, müssen sich bei **Z-*St***-Br die Phenylringe stärker verdrehen, um die Wechselwirkung zu minimieren. Dieser sterische Anspruch wird nicht mehr, wie bei den (*E*)-Isomeren, durch räumliche Nähe der *ortho*-Phenyl- zu den Ethenprotonen hervorgerufen, deren Abstände 2,20 Å bzw. 2,22 Å betragen. Vielmehr führt die (*Z*)-Anordnung der Doppelbindung zu einer räumlichen Nähe der *ortho*-Phenylprotonen der beiden Phenylringe, welche durch Rotation der Phenylringe um den Winkel ϕ reduziert wird. Bei **Z-*St***-Br ist diese Rotation mit $22,0(5)^\circ$ und $-84,8(5)^\circ$ sogar so stark ausgeprägt, dass die Abstände der *ortho*-Protonen $d_{H11\dots H3} = 3,89 \text{ \AA}$ und $d_{H13\dots H3} = 2,67 \text{ \AA}$ relativ groß sind und teils sogar größer sind als die Abstände zu den Ethenprotonen $d_{H11\dots H8} = 2,99 \text{ \AA}$, $d_{H5\dots H7} = 2,41 \text{ \AA}$.

Tabelle 2.14.: Übersicht über die wichtigsten Bindungslängen und -winkel in der Molekülstruktur von **Z-*St***-Br.

Bindungslängen				Torsionswinkel	
Ethen		Ph–Br			
d_{C7-C8}	1,333(8)	l'_{C9-Br2}	1,907(5)	$\theta_{C4-C7-C8-C12}$	5,6(6)
l_{C4-C7}	1,475(7)	l'_{C1-Br1}	1,909(5)	ϕ	22,0(5)
l_{C8-C12}	1,485(8)				–84,8(5)
q	28,9			φ	89,9(3)
	10,6				

Das Packungsmuster im Kristall von **Z-St**-Br wird durch starke Wechselwirkungen zwischen dem Bromatom Br1 und den Phenyl-C-Atomen C9 und C10 dominiert (Abb. 2.7 auf der nächsten Seite). Die intermolekularen Abstände dieser Wechselwirkungen betragen 3,477(5) Å ($d_{Br1...C10b}$) und 3,518(6) Å ($d_{Br1...C9b}$). Der Abstand des Bromatoms zum Schwerpunkt des Phenylringes liegt bei 3,692(2) Å. Es handelt sich also nicht um eine X...H-Wechselwirkung von einem acidischen Proton mit einem Halogenatom, d.h. eine Wasserstoffbrückenbindung, wie sie bei den bisherigen Strukturen beobachtet wurde. Die Wechselwirkung ähnelt vielmehr einer $\pi - \pi$ -Stacking-Wechselwirkung mit der aromatische Systeme intermolekulare Bindungen eingehen.^{173–176} Das hier beobachtete Assoziationsmuster lässt sich durch eine „edge-to-face“-Wechselwirkung beschreiben, bei der ein Phenylring nahezu senkrecht auf einen zweiten steht. Die bindende Wechselwirkung kommt durch Interaktion des Substituenten des einen Phenylringes mit der π -Elektronenwolke des anderen zustande. Der Winkel der beiden Phenylring-Ebenen zueinander beträgt hier 86,8(3)°.

Auch die übereinander liegenden Phenylringe interagieren über „edge-to-face“-Wechselwirkungen miteinander, die kürzesten Abstände bestehen zwischen C6 und H2b (2,87 Å). Diese durch die C...H-Interaktionen verbundenen Phenylringe stehen in einem Winkel von 55,4(3)° aufeinander. Ihre Schwerpunkte haben einen Abstand von 4,667(3) Å, wodurch eine helikale Anordnung der Moleküle entsteht. Die eine der beiden Helices wird aus den Molekülen gebildet, welche durch die Symmetrieelemente (x, y, z) und $(-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z)$ beschrieben werden. Die zweite Helix wird von den Molekülen gebildet, die auf den Positionen sitzen, welche durch die Translationen $(\frac{1}{2} - x, -y, \frac{1}{2} + z)$ und $(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z)$ erzeugt werden. Beide im Kristall vorkommenden Helices sind rechtsgängig, eine vollständige Windung bestehend aus zwei Molekülen **Z-St**-Br hat eine Ganghöhe von 7,4818(2) Å und damit exakt die Länge der Zelle in *b*-Richtung. Die Säulen sind untereinander lediglich in *a*-Richtung über eine C...H-Wechselwirkung mit $d_{C1...H5c} = 2,80$ Å verknüpft. Zwischen den so gebildeten Reihen besteht keine Wechselwirkung in *c*-Richtung.

Die strukturelle Flexibilität des Diphenylethens, primär hervorgerufen durch die Verzerrungen aufgrund der Wechselwirkung zwischen den *ortho*-Phenylprotonen, ermöglicht also mit nur geringem Energieaufwand weitere Verzerrungen der Molekülstruktur, um sich den Gegebenheiten des Packungsmusters anzupassen. Die Balance zwischen sterischer Abstoßung und den Energien der die Packung stabilisierenden Bindungen einerseits, und der Konjugation zwischen Phenylringen und der Etheneinheit andererseits führt letztendlich zu der realen Struktur. In dieser ist die primäre Ursache für die

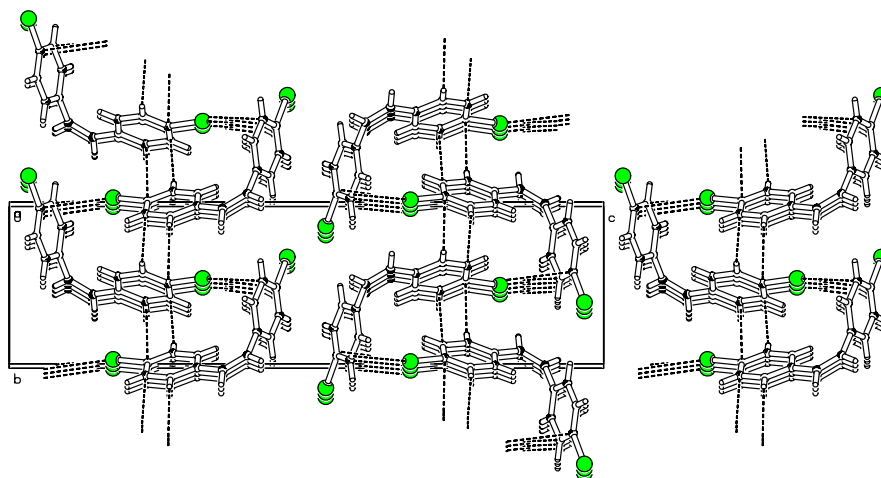


Abbildung 2.7.: Darstellung des Packungsmusters der ***Z-St-Br***-Moleküle im Kristall entlang der *a*-Achse mit interatomaren Wechselwirkungen.

Verzerrung, die repulsive $H \cdots H$ -Wechselwirkungen zwischen den *ortho*-Protonen nicht mehr erkennbar.

2.2.3.4. Molekülstruktur von ***KS-Z*** im Kristall

In der Molekülstruktur von ***KS-Z*** befinden sich vier Moleküle in einer Elementarzelle des monoklinen Kristallgitters. Die Molekülhälften sind einander äquivalent, so dass die acht allgemeinen Positionen der Raumgruppe $C2/c$ von jeweils identischen Molekülhälften besetzt sind. Zusätzlich befinden sich acht CH_2Cl_2 Lösungsmittelmoleküle in der Elementarzelle. Die Bindungslängen sind mit denen der beiden vorhergehenden Komplexverbindungen vergleichbar. Die $Ru1-Cl1$ -Bindung ist mit $2,4414(8) \text{ \AA}$ vergleichbar mit der in ***KS-E*** ($2,4465(10) \text{ \AA}$) und ***KS-mono*** ($2,4318(6) \text{ \AA}$). Es bestehen wiederum $Cl \cdots H$ -Bindungen zu Lösungsmittelmolekülen. Aufgrund dieser Wechselwirkung ist auch keine Fehlordnung der CO- und Cl-Liganden beobachtbar. Die CO-Liganden stehen, genau wie bei den Strukturen von ***KS-E*** und ***KS-mono***, immer *cis* zur Vinylbindung. Die Atome C_β und C_{CO} liegen also immer auf der gleichen Seite der $Ru-P1-C_\alpha-P2$ -Ebene. Dies ist auf sekundäre stabilisierende Wechselwirkungen zwischen den besetzten π -Orbitalen des Vinyliganden und den $CO-\pi^*$ -Orbitalen zurückzuführen.^{63,177}

Die Bindungslängen d und l der zentralen Etheneinheit und der Vinyliganden, die Abstände in der Koordinationssphäre des Rutheniumatoms wie auch seine Position über der quadratischen Grundfläche ($0,1625(3) \text{ \AA}$) stimmen mit den für die anderen Strukturen

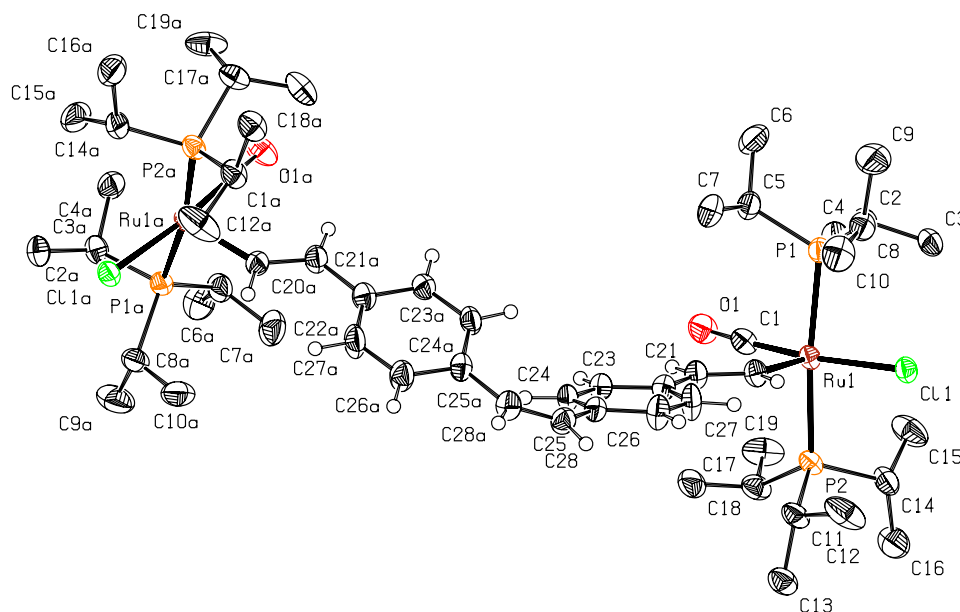


Abbildung 2.8.: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **KS-Z** im Kristall auf einem 50 % Wahrscheinlichkeitslevel; die Wasserstoffatome der P^iPr_3 -Liganden und die Solvatmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber nicht mit abgebildet.

beobachteten Werten überein. Insbesondere ist die nahezu exakte Übereinstimmung aller Bindungslängen (mit Ausnahme der chinoiden Verzerrung q) mit denen des (*E*)-Isomers **KS-E** insofern beachtlich, als die (*Z*)/(*E*)-Isomerie keinen offensichtlichen Einfluss auf die intramolekularen Atomabstände hat. Auch hier ist wiederum die hohe Empfindlichkeit des q -Wertes zu erwähnen. Wurden bei **KS-E** nur geringe Werte für die chinoide Verzerrung ermittelt (3,9 % bzw. 7,2 %) so zeigen die erhöhten Werte bei **KS-Z** (15,0 % und 14,4 %) eine geringfügige Änderung der Bindungssituation auf. Die Abweichungen der Diederwinkel der Rutheniumvinyl-Bindung von der Planarität sind bei **KS-Z** nur sehr gering. Insbesondere ist das hohe Maß an Koplanarität mit dem Phenylring bemerkenswert ($\phi' = -1,3(4)^\circ$ verglichen mit $-17,8(4)^\circ$ beim (*E*)-Isomer). Dies führt zu einer verstärkten Konjugation dieser Vinylbindung mit dem Phenylring und einer in den q -Werten sichtbaren Verzerrung des Phenylrings. Ansonsten sind aufgrund der nahezu exakt identischen Bindungslängen und Bindungswinkel θ' und φ^{CO} bei beiden Verbindungen die bereits bei **KS-E** getroffenen Aussagen über die Bindungsverhältnisse an der Rutheniumvinyl-Einheit auch hier gültig.

Die Unterschiede zu dem (*E*)-Isomer beschränken sich auf die Bindungs- und Torsionswinkel an der zentralen Doppelbindung. Der Torsionswinkel θ ist mit $5,7(7)^\circ$ gegenüber

Tabelle 2.15.: Übersicht über die wichtigsten Bindungslängen und -winkel in der Molekülstruktur von **KS-Z**.

Bindungslängen						
Diphenylethen		Vinylbindung		Komplex		
$d_{C28-C28a}$	1,335(5)	$d'_{C20-C21}$	1,337(5)	Ru-C $_{\alpha}$	$d_{Ru1-C20}$	1,984(3)
$l_{C28-C25}$	1,469(5)	$l'_{C21-C22}$	1,472(5)	Ru-Cl	$d_{Ru1-Cl1}$	2,4414(8)
q	15,0	q'	14,4	Ru-P	d_{Ru-P1}	2,4110(10)
					d_{Ru-P2}	2,4086(10)
				C \equiv O	d_{Ru1-C1}	1,818(4)
					d_{C1-O1}	1,147(5)
Bindungs- und Torsionswinkel						
Ethenbindung			Vinylbindung			
$\theta_{C25-C28-C28a-C25a}$	-5,7(7)		$\theta'_{Ru1-C20-C21-C22}$	0,1(3)		
ϕ	-23,7(4)		ϕ'	-1,3(4)		
φ	36,45(19)		$\phi_{C1-Ru1-C20-C21}^{CO}$	3,6(4)		
			$d_{Ru1 \dots \{P1-Cl1-P2-C1\}}$	0,1625(3)		

0,0(5)° bei **KS-E** erhöht. Ein Verlust der Planarität kann aber wie schon bei **Z-St-Br** mit $\theta = 5,6(6)^\circ$ nicht konstatiert werden. Deutlicher sind die Abweichungen des Diederwinkels, den die Phenylringe mit der C=C-Bindung einschließen. Wurden bei **KS-E** nur geringe Torsionen von $\phi = 6,0(3)^\circ$ beobachtet, müssen sich bei **KS-Z** die Phenylringe verdrehen, um die Wechselwirkung zwischen den *ortho*-Protonen zu minimieren. Beide Phenylringe sind gegenüber der Doppelbindung um $\phi = -23,7(4)^\circ$ verdreht. Dies entspricht in etwa dem Wert der bei **Z-St-Br** für den weniger verdrehten Phenylring beobachtet wurde ($\phi = 22,0(5)^\circ$). Diese Verdrehung erlaubt nach wie vor eine relativ effiziente Konjugation beider Phenylringe mit der C=C-Doppelbindung. Nach der für **Z-St-Br** geschilderten Abschätzung über den Kosinus (Abschnitt 2.2.3.3 auf Seite 42), errechnet sich dadurch eine Schwächung der Konjugation um lediglich $\approx 8\%$. Für (**Z**)-**1,2-St** in der Gasphase wurde mit $\phi = 43,2(3,2)^\circ$ ein deutlich höherer Wert bestimmt.⁹⁶

Die kleinsten Abstände der *o*-Phenylprotonen untereinander ($d_{H24a \dots H24} = 2,29 \text{ \AA}$) sind ebenso wie die kleinsten Abstände zu den Ethenprotonen ($d_{H26a \dots H28a} = 2,38 \text{ \AA}$) wesentlich geringer als beim **Z-St-Br**. Leider wurden von Trætteberg für das (**Z**)-**1,2-St** (in der Gasphase) keine Angaben zu diesen Abständen gemacht, weshalb nur der Vergleich zu den (*E*)-Isomeren herangezogen werden kann. Bei **KS-E** betragen die für die geringfügige Rotation um den Winkel ϕ verantwortlichen Abstände $2,20 \text{ \AA}$ ($d_{H7a \dots H9}$) und $2,39 \text{ \AA}$ ($d_{H5 \dots H9}$). Für das (*E*)-**1,2-St** wurden in der Gasphase jeweils höhere Werte

berichtet ($d_{H9...H27} = 2,447 \text{ \AA}$ bzw. $d_{H9...H10} = 2,398 \text{ \AA}$). Zusammen mit den Werten für $\phi = 30 \pm 15^\circ$ in der Gasphase legt dies den Schluss nahe, dass derartig niedrige Abstände bereits ungünstig sind und auf Kosten der Konjugation in der Gasphase umgangen werden.

Die stärksten strukturellen Unterschiede zwischen den beiden Isomeren fand Trætteberg für den Valenzbindungswinkel $\angle_{C=C-C_{ipso}}$ der Etheneinheit, wobei diese bei den (*Z*)-Isomeren aufgrund des sterischen Anspruchs an der Doppelbindung aufgeweitet sind ($127,7(1,1)^\circ$ (*E*)- vs. $129,5(7)^\circ$ (*Z*)-Isomer). Der Wert für **KS-E** ($127,1(5)^\circ$) ist in einem vergleichbaren Bereich, während **KS-Z** einen sehr hohen Valenzbindungswinkel von $132,6(4)^\circ$ aufweist. Dies liegt nicht etwa an dem Unterschied zwischen der Molekülstruktur in der Gasphase und im Kristall, wie die mittleren Werte der (*Z*)-Diphenylethen-Molekülstrukturen im Kristall ($129,6(1,6)^\circ$ vgl. Tab. 2.11 auf Seite 33) und auch die Winkel von **Z-St-Br** ($\angle_{C7=C8-C12} = 129,7(5)^\circ$ und $\angle_{C8=C7-C4} = 130,2(5)^\circ$) zeigen. Vielmehr ist dies der weitgehenden Planarität der Doppelbindung und auch der ungewöhnlich hohen Koplanarität der Phenylringe zueinander mit $\varphi = 36,45(19)^\circ$, verglichen zu den für (*Z*)-Diphenylethene im Mittel gemessenen Werten $\bar{\varphi} = 56,0(1,4)^\circ$, geschuldet.

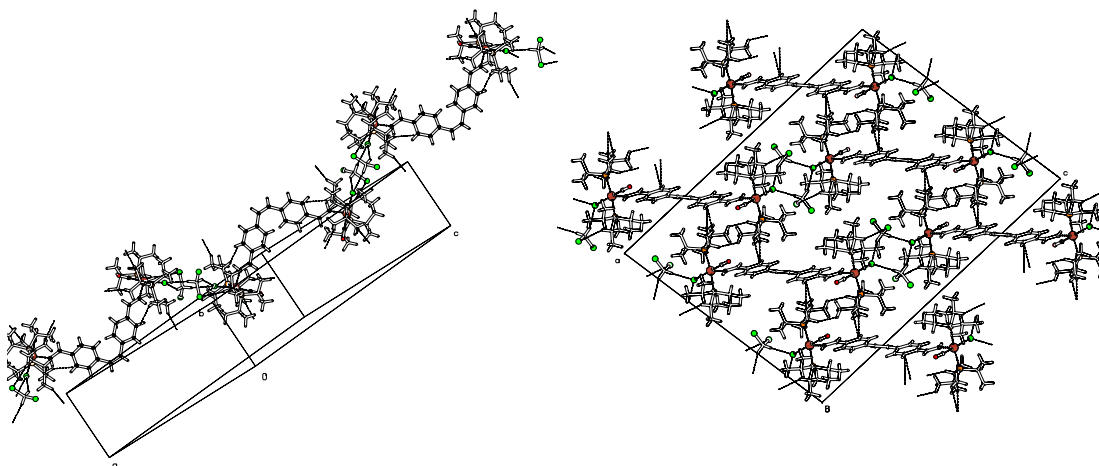


Abbildung 2.9.: Darstellung der Packungsmuster im Kristall von **KS-Z**; in der linken Abbildung ist die wellenförmige Verkettung von Molekülen über zwei verbrückende CH_2Cl_2 -Moleküle dargestellt. Die rechte Abbildung zeigt das generelle Packungsmuster und die kurzen Kontakte in Richtung der *b*-Achse des Kristalls.

Wie in der Packung von **KS-E** werden auch bei **KS-Z** die Moleküle über zwei verbrückende CH_2Cl_2 -Lösungsmittelmoleküle zu unendlichen Ketten verknüpft. Da hier jedoch eine all-*cis*-Konfiguration beobachtet wird, also auch die $\text{Ru}-\text{Cl}$ -Bindungen zur gleichen Seite stehen, wird nicht eine stufenförmige, sondern eine wellenförmige Anord-

nung der Moleküle beobachtet, in der jeweils antiparallel zueinander orientierte Moleküle alternierend angeordnet sind (Abb. 2.9 auf der vorherigen Seite). Die Grundflächen zweier derartig verbrückter, quadratisch pyramidaler Ruthenium-Koordinationssphären stehen im Winkel von $0,00(5)^\circ$ aufeinander. Innerhalb eines Moleküls liegt dieser Winkel bei $86,06(5)^\circ$ (vgl. **KS-E**: $\angle = 0,00(6)^\circ$). Die an einer Verbrückung zweier Moleküle von **KS-Z** beteiligten Atome (Cl1, C29, Cl1c und C29b) bilden eine exakte Ebene. Diese schließt einen Winkel zur anderen Ebene auf der anderen Seite des **KS-Z**-Moleküls von $56,34(9)^\circ$ ein. Bei **KS-E** liegt dieser Winkel jeweils bei $0,02(13)^\circ$ und die beteiligten Atome liegen ebenfalls exakt in einer Ebene. Die beiden Cl \cdots H-Wechselwirkungen sind etwas länger als bei **KS-E** ($d_{Cl1c\cdots H29A} = 2,72 \text{ \AA}$ und $d_{Cl1\cdots H29B} = 2,83 \text{ \AA}$). Die Bindungswinkel in der Verbrückung $\angle_{Cl1\cdots C29\cdots Cl1} = 104,53(11)^\circ$ bzw. $\angle_{Cl3-C29-Cl2} = 111,6(2)^\circ$ im CH₂Cl₂-Molekül sind mit denen von **KS-E** nahezu identisch. Dies ist daher besonders hervorzuheben, da es sich bei beiden Molekülen um völlig unterschiedliche Strukturen von verschiedenen Molekülen handelt. Bei **KS-Z** befindet sich z.B. kein zusätzliches Lösungsmittelmolekül neben den verbrückenden im Kristall. Auch kristallisieren beide Moleküle in unterschiedlichen Raumgruppen. Dennoch wird das gleiche Bindungsmuster erhalten, was eine relativ starke Wechselwirkungen zwischen den Chloroliganden und den H-Atomen der Solvatmoleküle vermuten lässt.

Das weitere Packungsmuster (Abb. 2.9 auf der vorherigen Seite) wird, ähnlich wie in **KS-E**, durch Stapelung der Molekülketten übereinander in *a*- und *b*-Richtung fortgesetzt. Wieder wird die Anordnung der Moleküle durch starke Wechselwirkungen des Chloroliganden am Ruthenium mit C–H-aciden Protonen der Solvatmoleküle und einer dichtesten Packung durch Stapelung der Komplexmoleküle ineinander bestimmt, wodurch die sperrigen Phosphanliganden über den wenig sperrigen Diphenylethen-Brückenliganden zu liegen kommen. Die Struktur des Diphenylethens muss, um beide Bedingungen zu erfüllen, eine geringere Torsion der Phenylringe ϕ einnehmen, als sie das (*Z*)-**1,2-St** in der Gasphase bevorzugt. Dies führt zu den geringen Abständen der *ortho*-Phenylprotonen, den erhöhten Valenzbindungswinkeln und damit auch zu den niedrigen Torsionen der Phenylringe. Das hohe Maß an Konjugation, das sich daraus ablesen lässt, wird in Lösung jedoch verloren gehen. Eine extreme Schwächung, welche eine elektronische Kommunikation der Rutheniumvinyl-Redoxzentren vollständig verhindert, ist jedoch auch aufgrund der in der Gasphase bestimmten Struktur nicht zu erwarten.

2.2.3.5. Molekülstruktur von *Z-Cyclo* im Kristall.

Die Struktur von *Z-Cyclo* ist insofern von Interesse, da über **1,2-DPC**-Derivaten nur wenige strukturelle Informationen existieren. Einzig die Struktur des **1,2-DPC** ist bekannt, welche von Hohlneicher *et al.* bestimmt wurde, um experimentelle Strukturdaten für eine vergleichende Analyse von Diphenylethenen zu gewinnen.¹⁷² *Z-Cyclo* kristallisiert in einem triklinen Gitter in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Elementarzelle beinhaltet zwei durch die Translation $(-x, -y, -z)$ ineinander überführbare, äquivalente Moleküle. Die Struktur weist keine direkte Fehlordnung auf, die asymmetrischen Anisotropien im Bereich der Atome C37 und C46 (vergleiche Abb. 2.10) zeigen jedoch, dass hier zwei Anordnungen möglich sind. Bei der Lösung der Struktur konnte aufgrund zweier statistisch im Kristall verteilter, struktureller Anordnungen keine adäquate Beschreibung der experimentell gemessenen Elektronenverteilung gefunden werden. Die letztendliche Lösung der Struktur stellt das gewichtete statistische Mittel der beiden real existierenden Strukturisomere dar. Im Gegensatz zu einer fehlgeordneten Struktur werden in diesem Bereich dann gemittelte Abstände erhalten, welche der jeweiligen Bindungsordnung nicht entsprechen. Dieser Umstand erklärt den extrem kurzen Einfachbindungsabstand $d_{C37-C46} = 1,410(7)$ Å. Auch in der näheren Umgebung dieser beiden Atome werden folglich falsche Bindungslängen erhalten ($d_{C34-C46} = 1,491(6)$ Å und $d_{C40-C37} = 1,557(6)$ Å). Erst die Bindungslängen zur Doppelbindung sind wieder im Bereich einer Einfachbindung, wie sie für ein Cyclohexen zu erwarten ist ($d_{C5-C40} = 1,513(5)$ Å und $d_{C24-C34} = 1,512(5)$ Å).

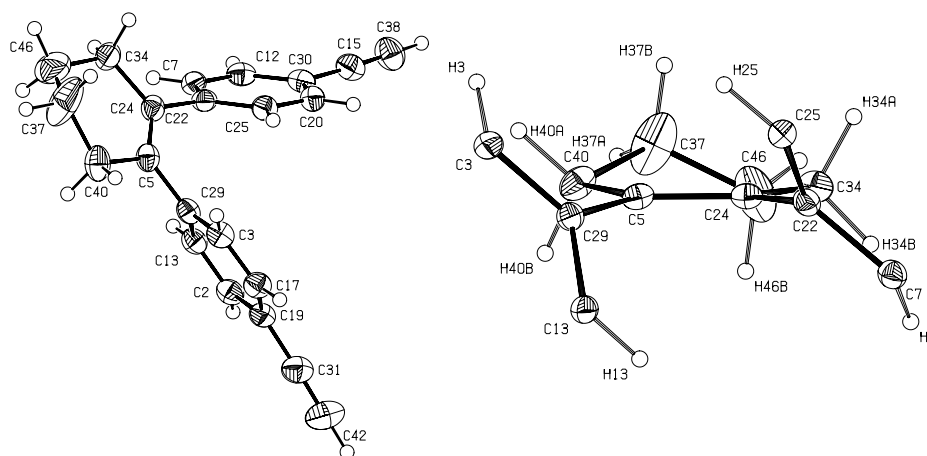


Abbildung 2.10.: Links: *ORTEP*-Darstellung der Molekülstruktur von *Z-Cyclo* im Kristall auf einem 50 % Wahrscheinlichkeitslevel; rechts: Vergrößerung der *ORTEP*-Darstellung der Cyclohexen-Geometrie mit angedeuteten Phenylringen auf einem 20 % Wahrscheinlichkeitslevel.

Dieses Verhalten ist in der für Cyclohexene typischen Halbsesselkonformation begründet (vgl. Abb. 2.10 auf der vorherigen Seite, rechts). Die Doppelbindung liegt in einer Ebene mit den direkt an sie gebundenen Atomen ($\theta_{C34-C24-C5-C40}^{cy} = -2,4(4)^\circ$), die beiden anderen C-Atome liegen unter- bzw. oberhalb dieser Ebene. Aufgrund der eingeschränkten Beweglichkeit der Phenylringe in der Molekülstruktur, erkennbar an den niedrigen Anisotropien der Phenyl-C-Atome, ergeben sich zwei energetisch unterschiedliche Konformationen des Cyclohexens. Die Ursache für den Energieunterschied der beiden Konformere ist im sterischen Anspruch und der daraus resultierenden Staffelung von Methylen- bzw. Methingruppen zu suchen. Die für die Rotationsbarriere verantwortliche Wechselwirkung wird hier, anders als beim Ethanmolekül,^{178–182} ausnahmslos sterischen Effekten zugeordnet.¹⁸³ Mit Blick auf Abb. 2.10 auf der vorherigen Seite erscheint dabei die bei **Z-Cyclo** beobachtete Anordnung zunächst ungünstig, da die Abstände zwischen *ortho*-Phenyl und Cyclohexen-Protonen in der Nähe der Summe der van-der-Waals-Radien liegen ($d_{H34B...H7} = 2,24 \text{ \AA}$ und $d_{H40A...H3} = 2,38 \text{ \AA}$).^y Durch diese Stellung wird jedoch eine Staffelung zu den Phenyl-C_{ipso}-Atomen erreicht, wodurch deren Abstände verringert werden ($d_{H34B...C22} = 2,68 \text{ \AA}$, $d_{H34A...C22} = 2,78 \text{ \AA}$, $d_{H40A...C29} = 2,69 \text{ \AA}$ und $d_{H40B...C29} = 2,82 \text{ \AA}$). Auch der sterische Anspruch insgesamt wird deutlich minimiert, eine durchgängig gestaffelte Anordnung des Cyclohexenrings ist die Folge.

Tabelle 2.16.: Übersicht über die wichtigsten Bindungslängen und -winkel in der Molekülstruktur von **Z-Cyclo**.

Bindungslängen				Torsionswinkel	
Ethenbindung		C≡C-Bindung		Ethenbindung	
$d_{C24=C5}$	1,351(4)	$d'_{C31\equiv C42}$	1,181(6)	$\theta_{C22-C24=C5-C29}$	-7,5(4)
		$d'_{C15\equiv C38}$	1,188(5)	ϕ	-54,1(3)
l_{C5-C29}	1,485(4)	$l'_{C19-C31}$	1,435(5)		-49,1(3)
$l_{C22-C24}$	1,491(4)	$l'_{C15-C30}$	1,433(5)	φ	58,36(14)
q	20,6	q'	21,1		
	20,6		22,8		

Obwohl die $d_{C...H}$ -Abstände keine exakten Messwerte darstellen, da die Positionierung der Wasserstoffe mithilfe des „riding models“ zustande kommt, und die ungelöste Fehlordnung ihre Position geringfügig verfälscht, so verdeutlichen sie dennoch die sterischen Gegebenheiten im Bereich zwischen Phenyl- und Cyclohexenring. Sie erklären, warum die auf den ersten Blick ungünstigere Anordnung mit repulsiven $H \cdots H$ -Wechselwirkungen

^y $r_H = 1,09 \text{ \AA}$ und $r_C = 1,70 \text{ \AA}$

zwischen *ortho*-Phenyl- und Cyclohexen-Protonen zum überwiegenden Teil im Kristall vorkommt.

Als weitere Konsequenz werden, in Übereinstimmung mit der Struktur von **1,2-DPC** höhere Diederwinkel zwischen den Phenylringen und der Doppelbindung im Vergleich zu (*Z*)-**1,2-St** beobachtet (Tab. 2.11 auf Seite 33).¹⁷² Die hohen Torsionen von $\phi = -54,1(6)^\circ$ und $-49,1(3)^\circ$ tragen dazu bei, die sterische Repulsion zwischen den *ortho*-Protonen der benachbarten Phenylringe gering zu halten. Trotz der im Vergleich zu den (*Z*)-Diphenylethenen stark verringerten Valenzbindungswinkel ($\angle_{C5-C24-C22} = 122,1(3)^\circ$ und $\angle_{C24-C5-C29} = 122,3(3)^\circ$) werden so deutlich erhöhte Abstände zwischen den *ortho*-Phenylprotonen erhalten ($d_{H3...H25} = 3,32 \text{ \AA}$ $d_{H7...H13} = 3,52 \text{ \AA}$). Ein drastischer Verlust von Konjugation zwischen Phenylring und Ethen ist jedoch die Folge. Nach der Abschätzung über den Kosinus beträgt dieser in etwa 35–41 %. Relativ starke Konjugation wird jedoch zwischen den Phenylringen und den Ethinyl-Substituenten in *para*-Stellung beobachtet. Dies belegen sowohl die kurzen Bindungsabstände l' als auch die Werte für die chinoide Verzerrung von ca. 20 %. Die $C\equiv C$ -Abstände weisen jedoch keine ungewöhnlichen Werte auf.

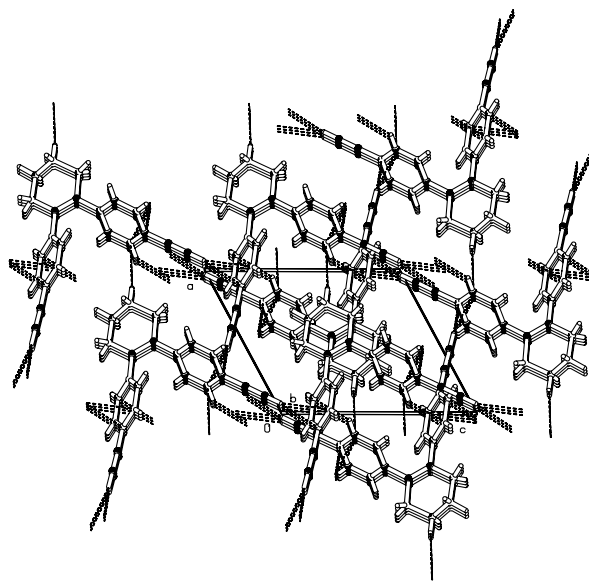


Abbildung 2.11.: Darstellung des Packungsdiagramms der *Z-Cyclo*-Moleküle im Kristall in Richtung der *b*-Achse mit intermolekularen Wechselwirkungen.

Das Packungsmuster wird aus zwei ineinander geschobenen, triklinen Packungen von Molekülen aufgebaut, wobei beide durch das Symmetrieelement $(-x, -y, -z)$ aufeinander

abgebildet werden. Innerhalb einer solchen Packung werden bis auf $d_{C2a...H37A} = 2,88 \text{ \AA}$ keine direkten Wechselwirkungen beobachtet. Zwischen Molekülen der beiden Packungen gibt es demgegenüber eine Vielzahl von Wechselwirkungen. Die stärkste dieser Wechselwirkungen betrifft die positiv polarisierten Alkin-Protonen und die Phenylringe. Dort werden Wechselwirkungen mit $C \cdots H$ -Abständen zwischen $2,78 \text{ \AA}$ und $3,71 \text{ \AA}$ beobachtet. Die kürzesten Abstände sind $d_{H48...C20a} = 2,81 \text{ \AA}$, $d_{H48...C30a} = 2,85 \text{ \AA}$, $d_{H50...C19a} = 2,84 \text{ \AA}$ und $d_{H50...C2a} = 2,78 \text{ \AA}$. Die Bindung findet also in der Art einer „edge-to-face“ $\pi - \pi$ -Stacking-Interaktion zwischen den Alkin-Protonen und den C_{ipso} - und C_{ortho} -Atomen der jeweils anderen Molekülhälfte statt. Diese Wechselwirkungen stärken den Zusammenhalt in der Struktur und tragen zusätzlich zur Behinderung der Drehbarkeit der Phenylringe, und damit ursächlich auch zur energetischen Unterscheidung der beiden Cyclohexenkonformere bei.

2.2.3.6. Molekülstruktur von *KS-cyclo* im Kristall

Die Verbindung ***KS-cyclo*** kristallisiert im triklinen Gitter der Raumgruppe $P\bar{1}$. In jeder Elementarzelle befinden sich zwei äquivalente Moleküle. Eine Symmetrieebene, durch die beide Molekülhälften identisch werden, existiert nicht. Alle Atome sind damit unterschiedlich. Es werden keine Lösungsmittelmoleküle im Kristall gefunden. Mithilfe des SQUEEZE-Programmpakets wurde allerdings ein Hohlraum von 270 \AA^3 gefunden, der Platz für 61 Elektronen und damit in etwa $1,5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ -Moleküle oder je ein CH_2Cl_2 - und ein MeOH -Molekül bietet.

Zusätzlich weist das Molekül an zwei Stellen Fehlordnungen auf. Beide Halbsesselkonformere des Cyclohexenrings sind wiederum energetisch unterschiedlich und sind im Kristall statistisch im Verhältnis $0,587(8) / 0,413(8)$ verteilt. Zwei der im Kristall in räumlicher Nähe befindlichen ^iPr -Gruppen des Phosphanliganden P2 sind ebenfalls fehlgeordnet (Abb. 2.14 auf Seite 57), die Verhältnisse betragen hier $0,518(10) / 0,482(10)$ und $0,660(9) / 0,340(9)$. Dies ist unter Umständen auf ein „Einfrieren“ der Ringinversion bei der gewählten Messtemperatur von -150°C zurückzuführen. Von Anet und Haq wurde 1965 für Cyclohexen durch NMR-spektroskopische Messungen ein Koaleszenzpunkt der Ringinversion bei -150°C gefunden. Bei -164°C werden die beiden Konformere bereits getrennt beobachtet und wandeln sich mit einer Geschwindigkeitskonstante von 45 s^{-1} ineinander um.¹⁸⁴ Im Kristall liegt die Koaleszenztemperatur sicherlich oberhalb dieses Wertes, so dass sich die einzelnen Konformere nicht mehr ineinander umwandeln. Aufgrund des schnellen Abkühlungsprozesses sollte das Verhältnis in etwa der thermodynamischen Stabilität der beiden Konformere entsprechen. Die Interpretation der

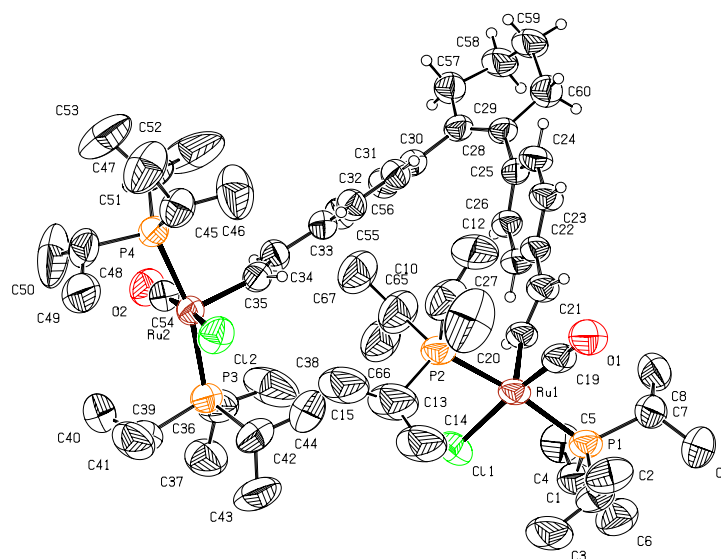


Abbildung 2.12.: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **KS-cyclo** im Kristall auf einem 40 % Wahrscheinlichkeitslevel (Konformer **A**); die Wasserstoffatome der P^iPr_3 -Liganden wurden der Übersichtlichkeit halber nicht mit abgebildet.

strukturellen Parameter des Brückenliganden und der Rutheniumvinyl-Bindung wird durch diese Fehlordnungen nicht beeinträchtigt.

Die beiden Konformere sind in Abb. 2.13 auf Seite 56 dargestellt und in Tab. A.1 auf Seite 362 mit **Z-Cyclo** und mit der durch Elektronenbeugung in der Gasphase bestimmten Struktur von Cyclohexen verglichen.¹⁸⁵ Die Struktur des **1,2-DPC** von Hohlneicher *et al.* eignet sich aufgrund der hohen Messtemperatur (Raumtemperatur) nicht für den Vergleich der Cyclohexenstruktur, wie am Einfachbindungsabstand von 1,295(7) Å (für den der C58–C59-Bindung entsprechenden Abstand) sehr gut zu erkennen ist.¹⁷² Die zentrale Doppelbindung ist wiederum planar, ihr Diederwinkel ist mit $\theta_{C57-C29-C28-C60}^{cy} = 4,2(6)^\circ$ etwas größer als bei **Z-Cyclo**. Die Bindungsabstände im Cyclohexenring liegen bei Werten von 1,498(15) – 1,577(13) Å und entsprechen denen im Cyclohexen (1,504–1,550 Å). Das Konformer **B**, das zu geringeren Anteilen im Kristall vorkommt, hat insgesamt niedrigere Bindungswinkel und einen höheren Torsionswinkel der beiden ober- und unterhalb der Ebene befindlichen Atome C58A und C59A. Dies ist ein Indiz für eine Stauchung des Cyclohexenrings in Richtung der Doppelbindung, einhergehend mit insgesamt größeren Bindungswinkeln, und stärkeren Auslenkungen aus

der Doppelbindungs-Ebene ($d_{C58A} = 0,369(18) \text{ \AA}$ und $d_{C59A} = -0,545(18) \text{ \AA}$ verglichen mit $d_{C59} = 0,331(12) \text{ \AA}$ und $d_{C58} = -0,471(12) \text{ \AA}$).

Tabelle 2.17.: Übersicht über die wichtigsten Bindungslängen und -winkel in der Molekülstruktur von **KS-cyclo**.

Bindungslängen						
Diphenylethen		Vinylbindung		Komplex		
$d_{C28-C29}$	1,334(5)	$d'_{C20-C21}$	1,321(7)	Ru-C $_{\alpha}$	$d_{Ru1-C20}$	1,993(3)
		$d'_{C34-C35}$	1,326(6)		$d_{Ru2-C35}$	1,999(5)
$l_{C25-C28}$	1,493(4)	$l'_{C21-C22}$	1,476(5)	Ru-Cl	$d_{Ru1-Cl1}$	2,4203(17)
$l_{C29-C30}$	1,497(6)	$l'_{C33-C34}$	1,470(6)		$d_{Ru2-Cl2}$	2,4353(16)
q	-2,2	q'	6,7	Ru-P	d_{Ru1-P1}	2,4037(17)
	-2,8		7,2		d_{Ru2-P3}	2,4059(16)
					d_{Ru1-P2}	2,4210(18)
					d_{Ru2-P4}	2,4016(15)
				C \equiv O	$d_{Ru1-C19}$	1,796(5)
					$d_{Ru2-C54}$	1,813(6)
					d_{C19-O1}	1,172(6)
					d_{C54-O2}	1,114(7)
Bindungs- und Torsionswinkel						
Ethenbindung			Vinylbindung			
$\theta_{C25-C28-C29-C30}$			$\theta'_{Ru1-C20-C21-C22}$	11,1(4)		
			$\theta'_{Ru2-C35-C34-C33}$	-10,4(4)		
ϕ			ϕ'	-17,4(5)		
				-13,1(5)		
φ			$\phi_{C19-Ru1-C20-C21}^{CO}$	-11,0(6)		
			$\phi_{C54-Ru2-C35-C34}^{CO}$	-2,6(5)		
			$d_{Ru1...[P1-Cl1-P2-C19]}$	0,1625(3)		
			$d_{Ru2...[P3-Cl2-P4-C54]}$	0,2099(3)		

Die Unterschiede zwischen den Konformeren lassen sich anhand der Staffelung der Methylengruppen sehr gut nachvollziehen. Beide Isomere können aufgrund der hohen sterischen Hinderung keine ideale Geometrie einnehmen. Das Konformer **A** hat wie die Struktur von **Z-Cyclo** eine durchgehend gestaffelte Anordnung. Die Abstände zwischen den Methylenprotonen und den C_{ipso}-Atomen liegen ebenfalls im Bereich der Summe der van-der-Waals Radien ($d_{H60B...C25} = 2,66 \text{ \AA}$ und $d_{H57B...C30} = 2,62 \text{ \AA}$). Allerdings ergeben sich sehr geringe Abstände der Methylenprotonen zu den *ortho*-Phenylprotonen ($d_{H57B...H56A} = 2,07 \text{ \AA}$ und $d_{H60B...H24A} = 2,15 \text{ \AA}$), welche die Struktur destabilisieren. Diese werden im Konformer **B** nicht beobachtet ($d_{H57D...H56A} = 2,38 \text{ \AA}$ und $d_{H60D...H24A} = 2,51 \text{ \AA}$), da diese Protonen eine gestaffelte Konformation einnehmen.

Allerdings ergibt sich so eine quasi-ekliptische Stellung zu den C_{ipso} -Atomen, welche durch kleinere Bindungswinkel unterhalb des Tetraederwinkels und höhere Torsionswinkel kompensiert wird (Tab. A.1 auf Seite 362). Dadurch werden nahezu identische Abstände wie bei dem gestaffelten Konformer **A** erhalten ($d_{H60C...C25} = 2,60 \text{ \AA}$ und $d_{H57C...C30} = 2,59 \text{ \AA}$). Da die Struktur jedoch insgesamt aufgrund der höheren Ringspannung destabilisiert ist, erklärt sich das Konformen-Verhältnis von 58,7(8) % zu 41,3(8) % im Kristall. Das Konformer **A** ist thermodynamisch nur geringfügig stabiler und kommt daher auch nur geringfügig häufiger im Kristall vor. Gerade im Vergleich zur Struktur **Z-Cyclo** ist das bemerkenswert, da hier nur ein geringerer, nicht auflösbarer Teil der Struktur die Konformation **B** einnahm, was mit den größeren Abständen von Methylen- und *ortho*-Phenylprotonen bei **Z-Cyclo** ($d_{H34B...H7} = 2,24 \text{ \AA}$ und $d_{H40A...H3} = 2,38 \text{ \AA}$) erklärt werden kann.

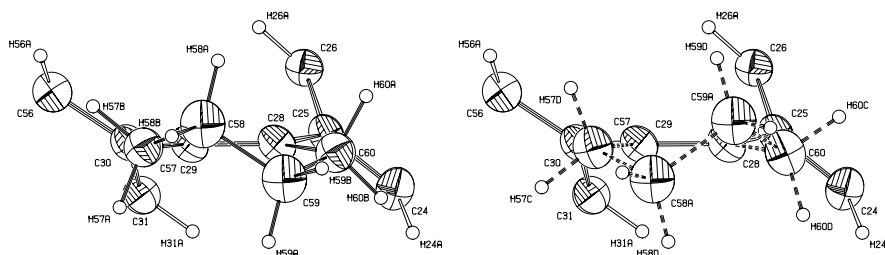


Abbildung 2.13.: ORTEP-Darstellung der zwei verschiedenen Cyclohexen-Konformere im Kristall von **KS-cyclo** auf einem 20 % Wahrscheinlichkeitslevel; *links*: Konformer **A**, *rechts*: Konformer **B**; die Phenylringe sind durch ihre *ortho*-C-Atome angedeutet.

Die Ursachen für diese geringen Abstände sind in der Struktur von **KS-cyclo** nicht auf Packungseffekte im Kristall zurückzuführen, sondern werden durch die kleineren Torsionswinkel θ und ϕ im Diphenylethen-Gerüst des Moleküls verursacht. Die um jeweils $7,0^\circ$ geringeren Winkel ϕ im Vergleich zu **Z-Cyclo** bewirken eine Annäherung der *ortho*-zu den Cyclohexen-Protonen, welche durch den erhöhten Valenzbindungswinkel von $\angle_{C=C-C} = 124,2(3)^\circ$ bzw. $124,3(3)^\circ$ (gegenüber $\angle_{C=C-C} = 122,1(3)^\circ$ bzw. $122,3(3)^\circ$ bei **Z-Cyclo**) noch zusätzlich verstärkt wird. Für die Abstände der *ortho*-Protonen zueinander hat das keine Konsequenz, da sich die beiden Effekte nivellieren und vergleichbare Abstände erhalten werden ($d_{H31A...H26A} = 3,28 \text{ \AA}$). Im Vergleich zu **Z-Cyclo** ist auch der C=C-Doppelbindungsabstand deutlich kürzer ($1,334(5) \text{ \AA}$ verglichen zu $1,351(4) \text{ \AA}$) und damit im typischen Bereich einer Doppelbindung, wie er z.B. für das Cyclohexen in der Gasphase oder alle anderen hier untersuchten Verbindungen beobachtet wurde. Zusammen mit den elongierten Bindungslängen l ist dies in perfekter Übereinstimmung

mit den niedrigen Werten von q . Bei **KS-cyclo** werden trotz der niedrigeren Torsionswinkel ϕ und θ nur sehr kleine q -Wert erhalten. Dieser Effekt bei **Z-Cyclo** ist allein auf den Einfluss der Alkin-Substituenten zurückzuführen, welcher eine starke chinoide Verzerrung des ganzen Moleküls zur Folge hat.

Wie bereits erwähnt wurde, tritt auch in der Koordinationssphäre des Ru1-Atoms eine Fehlordnung der i Pr-Gruppen des Phosphanliganden P2 auf. Zusätzlich liegen die CO-Bindungslängen von 1,172(6) Å und 1,114(7) Å in beiden Hälften des Moleküls außerhalb des Bereichs, wie er für neutrale Vinylkomplexe gewöhnlich bestimmt wird (1,134–1,166 Å). Die Ru1–Cl1-Bindung ist mit 2,4203 Å geringfügig kürzer als die bisher beobachteten Abstände von 2,432–2,471 Å. Beides ist ein Indiz für die bei Vinylkomplexen häufig beobachtete Fehlordnung der CO- und Cl-Liganden. Die übrigen Bindungsabstände wie d' -, die Ru–C $_{\alpha}$ -, die Ru–C $_{CO}$ - sowie die l' -Abstände sind davon unbeeinflusst im Einklang mit bisher bestimmten Werten und bestätigen die Konstitution der Verbindung.

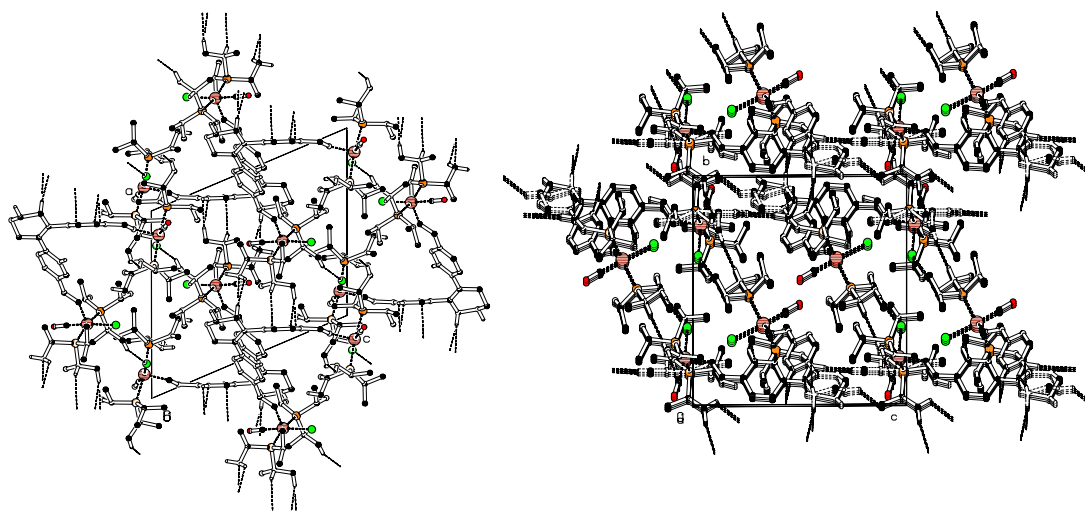


Abbildung 2.14.: Darstellung der Packungsdiagramme im Kristall von **KS-cyclo**; Protonen die nicht an kurzen Kontakten beteiligt sind wurden zur Verbesserung der Übersicht ausgeblendet; *links*: Ansicht in Richtung der b -Achse – nur eines der beiden fehlgeordneten Moleküle ist abgebildet; *rechts*: Ansicht in Richtung der a -Achse – beide Konformere sind dargestellt.

Auch in der Struktur von **KS-cyclo** werden intermolekulare Cl \cdots H-Wechselwirkungen beobachtet. Dabei werden zwei Moleküle jeweils über Cl1a \cdots H41B-Bindungen mit 2,87 Å verknüpft. Weitere Wechselwirkungen treten vor allem zwischen P i Pr $_3$ -Protonen und den C-Atomen der Phenylringe bzw. den Cyclohexenprotonen auf. Diese kurzen

Kontakte zwischen Protonen spiegeln das hohe Maß an sterischer Hinderung, auch zwischen einzelnen Molekülen, wider. Eine direkte Korrelation der fehlgeordneten Stellen im Molekül kann in der Packung nicht gefunden werden. Eine direkte intermolekulare Interaktion zwischen dem Cyclohexen und den Phosphanliganden wird ebenfalls nicht beobachtet. Die beiden Fehlordnungen sind also unabhängig voneinander, was die unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten im Kristall erklärt. Die Beschreibung des Packungsmusters kann aber aufgrund der fehlenden Lösungsmittelmoleküle nicht vollständig sein. Dies gilt vor allem im Vergleich zu den vorhergehend beschriebenen Vinylkomplexen, bei denen immer $\text{Cl} \cdots \text{H}$ -Interaktionen maßgeblich für die Anordnung der Moleküle zueinander sind. Die räumliche Anordnung der Moleküle entspricht jedoch, auch aufgrund der identischen Raumgruppe in der die beiden Moleküle kristallisieren, exakt der bei **Z-Cyclo** beobachteten. Die unterschiedlichen Dimensionen und Winkel der Elementarzelle sind der Größe des Moleküls mit seinen sterisch anspruchsvollen Phosphanliganden geschuldet.

2.2.4. Spektroskopische Untersuchungen

Da die *UV/Vis*-Spektren der (*E*)-Diphenylethene starke vibronische Kopplungen aufweisen, erlaubt ein Verständnis sowohl der Schwingungs- als auch der *UV/Vis*-spektroskopischen Eigenschaften eine Charakterisierung der elektronischen und geometrischen Struktur in Lösung. Durch Kenntnis der Schwingungsspektren auch der angeregten Zustände können in Kombination mit quantenchemischen Berechnungen die Prozesse, welche zur photochemischen Isomerisierung der Diphenylethene führen, verstanden werden. Die Zuordnung der Schwingungsspektren der (*E*)-Diphenylethene wird durch die ausführlichen Messungen durch Meić und Güsten möglich.¹⁰³ Sie untersuchten die *IR*- und Raman-Spektren von elf unterschiedlichen, Deuterium-substituierten Isotopomeren und schlugen auf Basis dieser Messungen eine Zuordnung für alle 72 Schwingungsmoden des (*E*)-**1,2-St** vor. Diese untermauern die *UV/Vis*-spektroskopischen Messungen von Dyck und McClure und die theoretischen Berechnungen von Warshel.^{109,170} Ein entscheidendes Kriterium für beide spektroskopischen Methoden ist die Symmetrie des Moleküls. Ein planares (*E*)-**1,2-St** hat C_{2h} -Symmetrie bei dem nur die a_g - und b_u -Schwingungsmoden ramanaktiv sind und die b_g - und a_u -Moden *IR*-aktiv sind. Vibronische Kopplungen werden nur durch die totalsymmetrischen a_g -Moden verursacht. Drehen sich die Phenylringe aber aus der Ebene der C=C-Doppelbindung, führt dies zu einer C_i -Symmetrie und zum Aufheben der strengen Auswahlregeln für die Raman und *IR*-Spektren. Dann können auch b_g -Moden vibronische Kopplungen zu elektronischen

Übergängen auslösen. Die Spektren der Diphenylethene können also direkten Aufschluss über die Symmetrie des Moleküls in seinen elektronischen Zuständen geben.

2.2.4.1. IR/Raman-spektroskopische Charakterisierung

Die IR- und Raman-Spektren der Verbindungen **KS-E** und **KS-Z** sind in Abb. 2.15 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die Carbonylbande bei ca. 1905 cm^{-1} . Dieser Wellenzahlbereich ist typisch für einen Rutheniumvinyl-Komplex mit zwei P^iPr_3 -Liganden.¹⁸⁶ Es sind geringfügige Unterschiede der CO-Bandenmaxima von ca. 3 cm^{-1} bei den verschiedenen Komplexen zu beobachten. Eine direkte Relation zum Substitutionsmuster bzw. zur Konfiguration des Brückenliganden ist nicht zu erkennen. Vielmehr scheint sich dieser Effekt auf die Festkörperspektren der Proben zu beschränken, wie der Vergleich zu den in Lösung erhaltenen Werten der IR-spektroelektrochemischen Messungen ($\nu_{\text{CO}} = 1911\text{ cm}^{-1}$ für alle Verbindungen, siehe unten) nahe legt. Die Ursache muss folglich auf die unterschiedliche Umgebung der CO-Liganden in den bei den ATR-Messungen eingesetzten kristallinen Proben (bis auf **KS-cyclo**) zurückzuführen sein. Es ist jedoch keine Korrelation zu Bindungsabständen oder -winkeln ($d_{\text{C}\equiv\text{O}}$, $d_{\text{Ru}-\text{CO}}$, $d_{\text{Ru}-\text{C}_\alpha}$, ϕ^{CO} oder ϕ') in den Strukturen zu beobachten, da die Kristalle zudem unter den Messbedingungen relativ schnell ihre Lösungsmittelmoleküle verlieren.

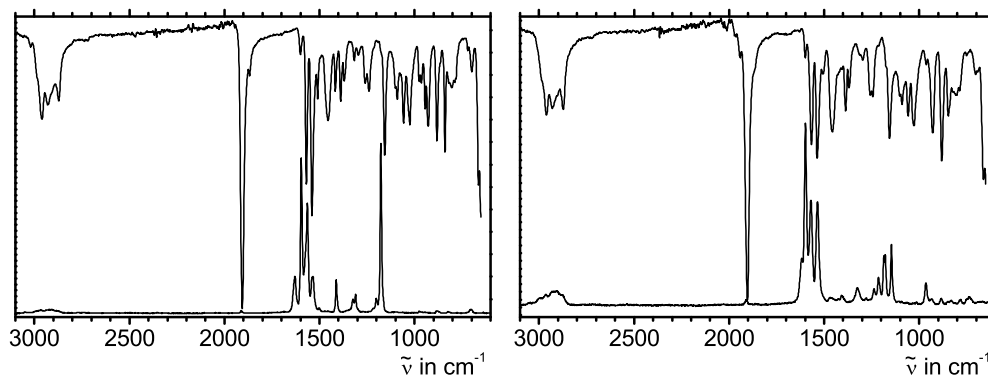


Abbildung 2.15.: IR- und Raman-Spektren der Rutheniumvinyl-substituierten Diphenylethene **KS-E** (links) und **KS-Z** (rechts).

Die IR-Spektren der vier Komplexe stimmen sehr gut mit den in der Literatur bekannten IR-Spektren organischer Diphenylethene überein. Ein Großteil der beobachteten Banden im Bereich der $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ und $\delta_{\text{C}-\text{H}}$ -Schwingungen lassen sich daher auch ohne DFT-Rechnungen durch den Vergleich mit Literaturdaten zuordnen. Im Bereich der C=C-Valenzschwingungen sind nahezu keine Schwingungen zu erkennen welche auf struk-

turelle Merkmale des $\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ -Fragments zurückzuführen sind. Die Ru–P-, Ru–Cl- und Ru–C-Schwingungen werden bei deutlich niedrigerer Energie, unterhalb des Messbereichs ($\approx 300\text{ cm}^{-1}$) beobachtet.¹ Lediglich die Deformationsschwingungen der Phosphan-Methylprotonen sind bei ca. 1456 cm^{-1} zu erkennen. Dennoch lässt sich der Argumentation von Torres folgend, aufgrund des Fehlens einer $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungsbande und des Entstehens neuer $\text{C}=\text{C}$ -Schwingungsbanden im Bereich von 1500 cm^{-1} bis 1600 cm^{-1} die Bildung des Vinylkomplexes bestätigen.¹ Der Vergleich mit den deuterierten Diphenylethenen von Meić und Güsten,¹⁰³ sowie dem Komplex $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{CH}=\text{CH}-\text{Fc})]$ (Fc = Ferrocenyl),¹⁶⁶ dessen Vinylbande bei 1571 cm^{-1} beobachtet wird, erlaubt die Zuordnung der Banden bei $1562\text{--}1569\text{ cm}^{-1}$ zu der $\nu_{\text{C}_v=\text{C}_v}$ -Schwingung der Vinylruthenium-Einheit. Die Valenzschwingung der zentralen Ethenbindung ist totalsymmetrisch und daher nicht *IR*-aktiv.

Im Bereich der $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungen werden kaum Unterschiede zwischen den Isomeren beobachtet. Die reduzierte Symmetrie der (*Z*)-Verbindungen hat hier kaum Auswirkungen auf das Spektrum. In den Raman-Spektren sind hingegen deutliche Unterschiede zwischen den Isomeren zu beobachten. Die Bandenzuordnung für **KS-E** ist sehr gut durch den Vergleich mit Meić und Güsten und mit der Verbindung **KA-V₂** möglich (Schema 3.1 auf Seite 130).¹⁰³ Das Raman-Spektrum von (*Z*)-**1,2-St** wurde von Arena *et al.* gemessen und von ihm und auch von Choi und Kertesz mithilfe von DFT-Rechnungen interpretiert.^{105,188} Die Bande bei 1629 cm^{-1} tritt bei **KA-V₂** nicht auf (bzw. wird bei 1433 cm^{-1} beobachtet) und wird daher der symmetrischen Valenzschwingung $\nu_{\text{C}_e=\text{C}_e}$ der zentralen Doppelbindung zugeordnet. Eine Zuordnung der $\nu_{\text{C}_v=\text{C}_v}$ -Schwingungen der Vinylbindung ist durch den Vergleich mit $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{CH}=\text{CH}-\text{Fc})]$ möglich. Die Raman-Verschiebung beträgt 1567 cm^{-1} (eigene unveröffentlichte Messung). Für die Diphenylethen-Komplexe könnte dadurch die Bande bei $1564\text{--}1575\text{ cm}^{-1}$ der $\nu_{\text{C}_v=\text{C}_v}$ -Schwingung zugeordnet werden. Die starke Abhängigkeit von der Art des zentralen Brückenliganden weist jedoch darauf hin, dass eine starke Kopplung zu anderen $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Schwingungsmoden besteht und eine Zuordnung zu nur einer reinen $\text{C}_v=\text{C}_v$ -Streckschwingung nicht sinnvoll ist. Dies ist für ausgedehnte Moleküle nicht unüblich und ist ein Beleg für die starke Wechselwirkung des Rutheniumvinyl-Fragments mit der Brückeneinheit.

Die größten Unterschiede zwischen den Isomeren **KS-Z** und **KS-E** sind erwartungsgemäß bei der $\nu_{\text{C}_e=\text{C}_e}$ -Vibration zu finden, welche eine ausgeprägte Rotverschiebung zeigt. Diese Rotverschiebung von 12 cm^{-1} ist etwas größer als bei den organischen Diphenylethenen ((*E*)-**1,2-St**: 1639 cm^{-1} und (*Z*)-**1,2-St**: 1629 cm^{-1}). Genau wie die um

Tabelle 2.18.: Peakmaxima in den *IR*-Spektren der Rutheniumvinyl-substituierten Diphenylethene; Zuordnungen bei **KA-V₂** (Schema 3.1 auf Seite 130): ^{1a}: $\delta_{C-H}, \delta_{C-N}, \nu_{C-C}$; ^{1b}: $\nu_{C-C}, \nu_{C-N}, \delta_{C-C}, \delta_{C-H}$; ^{1c}: $\nu_{C-N}, \nu_{C-C}, \delta_{C-C}$; ^{187 1d}: $\nu_{N=N}$ -Bande; *: Im *IR* beobachtete Banden von **KS-mono**.

IR-Spektroskopie								
Zuordnung	<i>KS-E</i>		<i>KS-mono</i>		<i>KS-Z</i>		<i>KS-cyclo</i>	
	$\tilde{\nu}$ in cm ⁻¹		$\tilde{\nu}$ in cm ⁻¹		$\tilde{\nu}$ in cm ⁻¹		$\tilde{\nu}$ in cm ⁻¹	
ν_{CO}	1906	(vs)	1904	(vs)	1903	(vs)	1906	(vs)
$\nu_{C=C}, \nu_{C-H}$	1600	(w)	1599	(w)	1592	(w)	1599	(w)
	1540	(s)	1537	(m)	1536	(s)	1535	(m)
	1509	(w)	1503	(w)	1506	(v)	1504	(w)
	1569	(s)	1567	(m)	1562	(s)	1568	(m)
$\nu_{C_v=C_v}$	1456	(m)	1456	(m)	1456	(m)	1458	(m)
$\delta_{as, CH_3(P^iPr_3)}$	1388	(w)	1387	(m)	1385	(m)	1389	(w)
$\delta_{C_e-H}, \nu_{C-H}, \nu_{C \simeq C}$	1365	(w)	1367	(w)	1368	(w)	1368	(w)
$\delta_{C_\beta-H}, \nu_{C \simeq C}$	1296	(w)	1297	(w)	1296	(vw)	1294	(vw)
$\delta_{C-H}, \nu_{C \simeq C}$	1240	(w)	1244	(w)	1243	(m)	1260	(m)
$\nu_{C_\beta-Ph}, \nu_{C_e=C_e}, \delta_{C-H}$	1157	(m)	1156	(m)	1157	(m)	1157	(m)
RAMAN-Verschiebung								
Zuordnung	<i>KS-E</i>		<i>KS-Z</i>		<i>KA-V₂</i>			
	$\tilde{\nu}$ in cm ⁻¹		$\tilde{\nu}$ in cm ⁻¹		$\tilde{\nu}$ in cm ⁻¹			
ν_{CO}	1911	(vw)			1911	(vw)	-	
$\nu_{C_e=C_e}, \nu_{C_e-Ph}, \delta_{C_e-H_e}$	1629	(m)			1617	(sh)	1433 (s) ^{1d}	
$\nu_{C=C}, \delta_{C-H}$	1596	(vs)			1598	(vs)	1595 (m)	
$\nu_{C=C}, \delta_{C-H}$	1564	(vs)			1570	(s)	1575 (m)	
$\delta_{C-H}, \nu_{C=C}$	1524	(m)			1535	(s)	1552 (m)	
$\delta_{C-H}, \nu_{C=C}$	1412	(m)			1409	(w)	1399 (s)	
$\delta_{C-H}, \delta_{C-H_e}$	1328	(w)			1324	(w)		
$\delta_{C-H_e}, \nu_{C-C}$	1311	(w)					1311 (m) ^{1a}	
$\nu_{C \simeq C}, \delta_{C_e-H}$					1237	(w)		
$\delta_{C_e-H}, \delta_{C-H}, \nu_{C \simeq C}$					1214	(w)		
	1202	(m)	1197	*(vw)			1196 (m) ^{1b}	
$\delta_{C-H}, \nu_{C \simeq C}$					1185	(m)		
$\delta_{C-H}, \nu_{C \simeq C}$					1179	(m)		
$\nu_{C_e-Ph}, \nu_{C_e=C_e}, \delta_{C-H}$	1178	(vs)	1176	*(vw)	1146	(m)	1137 (vs) ^{1c}	
γ_{C-H}, τ_{C-C}					964	(m)		

10 cm^{-1} niedrigere Energie der Schwingung ist auch dies auf den schweren Substituenten in *para*-Stellung zurückzuführen, wie der Vergleich zum (*E*)-1,1'-Bis(4-fluorphenyl)ethen ($\nu_{C_e=C_e} = 1635\text{ cm}^{-1}$) zeigt. Die verminderte Symmetrie der (*Z*)-Verbindung führt nicht nur zu einem Auftreten von Schwingungen im Raman-Spektrum, welche für **KS-E** verboten sind (1237 cm^{-1} , 1214 cm^{-1} , 1185 cm^{-1} und 1179 cm^{-1}), sondern auch zu einer deutlichen Rotverschiebung der intensiven Raman-Bande um 32 cm^{-1} auf 1146 cm^{-1} (im Vergleich zu $\tilde{\nu} = 1178\text{ cm}^{-1}$ bei **KS-E**). Die Intensitätsabnahme dieser Bande, welche in beiden Molekülen überwiegend $\nu_{C_e=C_e}$ -Charakter hat, bestätigt den Verlust der Symmetrie. Die Verringerung der Symmetrie ist auch verantwortlich für das Auftreten der Bande bei 1176 cm^{-1} im *IR*-Spektrum von **KS-mono**. Die asymmetrische Substitution der zentralen Etheneinheit hat eine Reduktion der Symmetrie zur Folge (Punktgruppe C_s), wodurch die intensivsten Raman-Banden auch im *IR*-Spektrum auftreten.

Bei beiden Isomeren ist auch die CO-Bande geringfügig ramanaktiv. Die Schwingungsenergien sind identisch und entsprechen der Wellenlänge der *IR*-Banden in Lösung. Durch den Vergleich der Spektren mit den Literaturdaten für andere bekannte organische Diphenylethen-Derivate kann eine Vielzahl von *IR*- und ramanaktiven Schwingungen zugeordnet werden. Die Ergebnisse bestätigen damit die Konfiguration und Zusammensetzung der vier untersuchten Vinylkomplexe.

2.2.4.2. UV/Vis-spektroskopische Charakterisierung

Diphenylethene zeigen drei Banden im ultravioletten Bereich des Spektrums die gemeinhin als A-, B- und C-Bande bezeichnet werden.^{vi} Durch quantenchemische Rechnungen können diese Banden den jeweiligen Übergängen zugeordnet werden. Bei (*E*)-konfigurierten Verbindungen mit C_{2h} -Symmetrie entspricht die stark strukturierte langwellige A-Bande einem $1\ ^1B_u(^1B) \leftarrow 1\ ^1A_g(^1A)$ -Übergang (Notation nach Platt in Klammern). Die B- bzw. C-Banden werden $4\ ^1B_u(^1H^+) \leftarrow 1\ ^1A_u(^1A)$ bzw. $3\ ^1B_u(^1G^+) \leftarrow 1\ ^1A_u(^1A)$ -Übergängen zugeordnet.^{106,189} Drei zusätzliche Zustände können berechnet werden ($2\ ^1B_u(G^-)$, $2\ ^1A_g(G^-)$ und $3\ ^1A_g(C,H^+)$), sie sind jedoch verboten und können daher bei den symmetrischen (*E*)-Diphenylethenen nicht beobachtet werden. Für die (*Z*)-Diphenylethene werden jedoch für den Übergang in den $3\ ^1A_g(C,H^+)$ -Zustand geringe Oszillatorstärken berechnet und als Ursache für die asymmetrische A-Bande der

(*Z*)-Diphenylethene angenommen.^{106,190} Ansonsten werden bei den (*Z*)- und den (*E*)-Diphenylethenen jeweils die gleichen Übergänge und Bandenmuster gefunden.

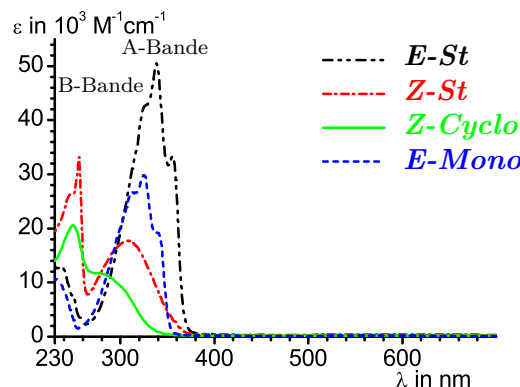


Abbildung 2.16.: *UV/Vis*-Spektren der ethinylsubstituierten Diphenylethene in CH_2Cl_2 .

Die A-Bande im *UV/Vis*-Spektrum von (*E*)-**1,2-St** zeigt eine ausgeprägte Schwingungsprogression von 1340 cm^{-1} , welche von Beale und Roe einer $\nu_{C_e=C_e}$ -Schwingung zugewiesen wurde.¹⁹¹ Diese Zuordnung konnte von Dyck und McClure durch hoch aufgelöste Spektren von Dibenzyl-Einkristallen bei 20 K bestätigt werden.¹⁰⁹ Diese und spätere Resonanz-Raman bzw. fluoreszenzspektroskopischen Messungen an Jet-gekühlten Molekularstrahlen förderten jedoch ein deutlich komplizierteres Muster zu Tage.^{98,111,117,192} Die Progression wird hauptsächlich von vier Fundamentalschwingungen verursacht:^{98,109,170} Die symmetrischen $\delta_{C_e=C_e-Ph}$ ($\tilde{\nu} = 208\text{ cm}^{-1}$) und $\nu_{C_e=C_e}$ -Schwingungen ($\tilde{\nu} = 1599\text{ cm}^{-1}$) sowie die asymmetrischen ν_{C_e-Ph} ($\tilde{\nu} = 1250\text{ cm}^{-1}$) und C_e-Ph -Torsionsschwingungen ($\tilde{\nu} = 289\text{ cm}^{-1}$).^{vii} Die Überlagerung von Ober- und Kombinationsschwingungen sowie die Anregungen aus angeregten Schwingungszuständen des elektronischen Grundzustands, sogenannten „hot-bands“, ergibt das Raumtemperaturspektrum mit der Progression von 1340 cm^{-1} . Bei den (*Z*)-Diphenylethenen wurde zwar von Dyck und McClure bei 20 K eine Progression von 1629 cm^{-1} ($\nu_{C_e=C_e}$) experimentell bestätigt, eine große Anzahl an niederfrequenten Torsionsmoden überlagern sich dort jedoch so stark, dass selbst bei 77 K nur eine breite unstrukturierte Bande beobachtet wird.^{109,117,190}

Die hier untersuchten ethinylierten Diphenylethene zeigen ebenfalls diesen grundlegenden Aufbau der Spektren. Die A-Bande der (*E*)-Diphenylethene ist deutlich strukturiert;

^{vi}Die Bezeichnung A-, B- und C-Bande geschieht, der üblichen Konvention folgend, in Reihenfolge ansteigender Energie des Bandenmaximums, also: $\tilde{\nu}_{A\text{-Bande}} < \tilde{\nu}_{B\text{-Bande}} < \tilde{\nu}_{C\text{-Bande}}$ bzw. $\lambda_{C\text{-Bande}} < \lambda_{B\text{-Bande}} < \lambda_{A\text{-Bande}}$

^{vii}Schwingungsfrequenzen des angeregten S_1 -Zustandes.

2. Kommunikation über Rutheniumvinyl-substituierte Diphenylethene

Tabelle 2.19.: Elektronische Übergänge der ethinylsubstituierten Diphenylethene; λ_{max} in nm, $\tilde{\nu}_{max}$ in cm^{-1} , ϵ_{max} in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, ^a aus nichtlinearer Kurvenanpassung bestimmt; (*E*)-**1,2-St** in Hexan vgl. Lit.:¹⁰⁸; (*Z*)-**1,2-St** und **1,2-DPC** in 3-Methylpentan vgl. Lit.:¹⁷²; zur Bezeichnung der Banden vgl. Fußnote vi auf der vorherigen Seite.

	B-Bande			A-Bande					
				Bande			NLCF		
	λ_{max}	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	λ_{max}	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	λ_{max}	$\tilde{\nu}_{max}$	$(\epsilon_{max})^a$
<i>E</i>-St				339	29500	(50573)	357	28000	
							340	29400	
							325	30800	
<i>E</i>-Mono				325	30800	(30000)	342	29300	
							327	30600	
							312	32000	
<i>Z</i>-St	256	39000	(33200)	308	32500	(17689)	287	34800	(12300)
	248	40300	(sh)				319	31400	(12400)
<i>Z</i>-Cyclo	250	40000	20500				277	36100	(9500)
							303	33000	(7160)
(<i>E</i>)- 1,2-St	228	43800	(17200)	307	32600	(27300)			
(<i>Z</i>)- 1,2-St	221	45200	(21200)	273	36600	(10500)			
1,2-DPC	222	45000	(10600)	269	37200	(9100)			

der Abstand der ersten drei Peakmaxima voneinander beträgt im Schnitt für beide Verbindungen etwa 1400 cm^{-1} . Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit der im Raumtemperaturspektrum von (*E*)-**1,2-St** beobachteten Progression von $\Delta\tilde{\nu} = 1340 \text{ cm}^{-1}$. Der Einfluss der Alkin-Substituenten kann als gering erachtet werden. Schon bei Phenylacetylen selbst korreliert die langwellige Absorption mit dem ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ -Übergang im Benzol.¹⁹³ Da die π - und π^* -Orbitale des Ethins energetisch deutlich unter- bzw. oberhalb der Benzol π und π^* -Orbitale liegen, beeinflusst der Alkin-Substituent durch Aufspaltung der Benzol-Grenzorbitale lediglich die Lage der Absorptionsmaxima nicht aber ihren Charakter als Benzol $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge.¹⁹⁴ Zwischen (*E*)-**1,2-St** und ***E*-Mono** wird eine Rotverschiebung des Maximums um 1800 cm^{-1} beobachtet. Die Einführung eines weiteren Alkins führt auch zu einer weiteren, etwas geringeren Rotverschiebung von 1300 cm^{-1} . Zum Vergleich sei die Verschiebung von ν_A^0 um 2200 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} beim Übergang von Benzol auf Phenylacetylen und weiter zu 1,4-Diethinylbenzol genannt.^{193–195}

Bei ***Z*-Cyclo** lässt sich das Bandenmaximum der A-Bande nicht exakt bestimmen, da sie nur als Schulter auf der B-Bande zu erkennen ist. Sie besteht wie die Bande des ***Z*-St** aus zwei Banden, deren Energien durch eine nichtlineare Kurvenanpassung (*NLCF*) mit

zwei Gaußkurven ermittelt werden können. Bei **Z-St** und **Z-Cyclo** werden hypsochrome Verschiebungen von 1900 cm^{-1} und 3500 cm^{-1} gegenüber **E-St** beobachtet.^{viii} Dies ist zusammen mit den hypsochromen Shifts der Absorptionsmaxima ein direktes Indiz für die Torsionswinkel der Moleküle in Lösung. Durch die zunehmenden Torsionswinkel ϕ in der Reihe **E-St** < **Z-St** < **Z-Cyclo** (vgl. **KS-E** < **KS-Z** < **KS-cyclo**) wird die Konjugation mit der zentralen Ethenbindung vermindert. Der in der gleichen Reihenfolge ansteigende Ethencharakter des *HOMO*s führt sowohl zu einem geringeren Einfluss des Substituenten auf das *HOMO* wie auch zu höherenergetischen Anregungsenergien. Der langwellige Übergang entspricht auch bei den (*Z*)-Diphenylethenen effektiv einem partiellen Ladungstransfer von der $C_e=C_e$ -Doppelbindung zur C_e-C_{Ph} -Einfachbindung, welche im angeregten Zustand de facto Doppelbindungsanteile aufweist.^{106,131,170,196–198}

Die Lage der B-Bande im Absorptionsspektrum von **Z-St** bzw. **Z-Cyclo** ist deutlich empfindlicher gegenüber der Art der Substituenten. Es wird ein hypsochromer Shift von 6200 cm^{-1} bzw. 5000 cm^{-1} im Vergleich zu den jeweiligen Verbindungen (*Z*)-**1,2-St** und **1,2-DPC** beobachtet (Tab. 2.25 auf Seite 89). Bei den (*E*)-Diphenylethenen werden die B-Banden durch die Absorption des Lösungsmittels überdeckt, wodurch die Bandenmaxima nicht ermittelt werden können. Gleiches gilt für die C-Banden aller vier Verbindungen, welche außerhalb des zugänglichen Messbereichs im Vakuum-UV auftreten.

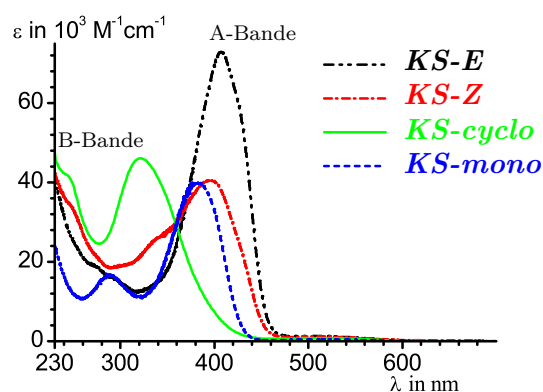


Abbildung 2.17.: UV/Vis-Spektren der Rutheniumvinyl-substituierten Diphenylethene in CH_2Cl_2 .

Für die Rutheniumvinyl-Komplexe, wie zum Beispiel dem $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{CH}=\text{HC}-\text{C}_6\text{H}_5)]$, werden zwei zusätzliche Übergänge mit starker d_{Ru} -Orbitalbeteiligung

^{viii}bezogen auf die langwelligsten Übergänge von **Z-Cyclo** bei 33000 cm^{-1} und von **Z-St** bei 31400 cm^{-1}

beobachtet. Der niederenergetische Übergang bei den Rutheniumvinyl-Komplexen ist ein reiner $HOMO \rightarrow LUMO$ -Übergang (Abb. 1.1 auf Seite 5), der den Charakter eines Ligand-zu-Metall-Ladungstransfers ($LMCT$) hat.⁶ Er ist verantwortlich für die rote Farbe der Vinylkomplexe und unterliegt dem Überlappingsverbot, weshalb nur niedrige Extinktionskoeffizienten von $500\text{--}1000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ gemessen werden. Der dem $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang des Benzols entsprechenden $HOMO \rightarrow LUMO+1$ -Übergang wird auch beim $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph})]$ beobachtet.⁶

Auch bei den Vinylkomplexen der Diphenylethene wird die A-Bande des organischen Brückenliganden beobachtet. Die bei den (*E*)-Diphenylethenen beobachtete Schwingungsstruktur ist aufgrund der Kopplung der Schwingungsmoden zu denen des Rutheniumvinyl-Komplexes nur noch andeutungsweise zu erkennen. Des Weiteren sind bei ***KS-mono*** und ***KS-Z*** zwei Banden kurzweilig zur A-Bande zu erkennen, welche relativ geringe Extinktionskoeffizienten besitzen. Daher können sie nicht der B-Bande der Diphenylethene zugeordnet werden. Sie werden als Zwischenbande bezeichnet. Die niedrige Intensität und ihr Fehlen im Spektrum des symmetrischen ***KS-E***-Moleküls legt den Schluss nahe, dass es sich um einen dem $3^1A((C,H)^+) \leftarrow 1^1A(1A)$ entsprechenden Übergang der Diphenylethene handelt. Die B-Banden sind nur bei den (*Z*)-konfigurierten Komplexen als Schultern der intensiven, hochenergetischen Banden im Vakuum-UV zu erkennen.

Der starke Einfluss des Rutheniumvinyl-Fragments durch die Erweiterung des konjugierten π -Chromophors äußert sich in der starken Rotverschiebung der Banden der Komplexe gegenüber den organischen Derivaten. Durch Substitution mit einer Rutheniumvinyl-Einheit in *para*-Position verschiebt sich die A-Bande im Vergleich mit (*E*)-**1,2-St** um 6000 cm^{-1} bathochrom. Bei weiterer, zweifacher Substitution (***KS-E***) wird ein weiterer, etwas geringerer Shift um 2000 cm^{-1} zu niedrigerer Energie beobachtet. Der bathochrome Effekt ist deutlich größer als bei der Einführung eines bzw. zweier Ethinyl-Funktionen (1800 cm^{-1} zu 1300 cm^{-1} vgl. Tab. 2.19 auf Seite 64) und relativ gut mit den Shifts bei den Phenyl-substituierten Rutheniumvinyl-Komplexen vergleichbar. Beim Übergang von Benzol zu $([\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph})])$ und weiter zum Divinylphenyl-Komplex (***p-KPh-V***₂) werden Rotverschiebungen der „A-Bande“ um 4100 cm^{-1} und 288 cm^{-1} beobachtet. In Anbetracht der größeren Ausdehnung des π -Systems bei Diphenylethenen ist dieser Trend gut nachvollziehbar.

Die A-Bande von ***KS-cyclo*** wird stark blauverschoben ($\Delta\tilde{\nu}_{\text{max}} = 6500 \text{ cm}^{-1}$) gegenüber der von ***KS-E*** beobachtet. Dies ist auf den erhöhten Torsionswinkel ($\phi \approx 45^\circ$) zurückzuführen, welcher zu einer Destabilisierung des $\text{C}_e\text{--Ph}$ -bindenden $LUMO$ der Diphenylethene führt. Das $\text{C}_e\text{=C}_e$ -bindende $HOMO$ wird stabilisiert, wodurch die dem

Tabelle 2.20.: Elektronische Übergänge der Rutheniumvinyl-substituierten Diphenylethene; λ_{max} in nm, $\tilde{\nu}_{max}$ in cm^{-1} , ϵ_{max} in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; zur Bezeichnung der Banden vgl. Fußnote vi auf Seite 63.

	Zwischen-Bande			A-Bande			LMCT		
	λ_{max}	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	λ_{max}	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	λ_{max}	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})
KS-E				407	24600	(73000)	510	19600	(1300)
KS-mono	285	35100	(17100)	376	26600	(40100)	515	19400	(500)
KS-Z	338	29600	(22900)	395	25300	(40600)	510	19600	(1200)
KS-cyclo				321	31100	(46100)	515	19400	(800)

$HOMO \rightarrow LUMO$ -Übergang entsprechende A-Bande zu höheren Energien verschoben wird. Bei **KS-Z** ist dieser hypsochrome Shift aufgrund des geringeren Torsionswinkels von $\phi = -23,7(4)^\circ$ deutlich weniger ausgeprägt. Es wird nur noch eine Verschiebung gegenüber **KS-E** von 700 cm^{-1} beobachtet.

Auch für die Rutheniumvinyl-Komplexe der Diphenylethene wird bei Wellenlängen von knapp über 500 nm die verbotene LMCT-Bande beobachtet. Die Position ist nahezu unabhängig von der Art des Brückenliganden und der Doppelbindungsgeometrie. Geringfügige Verschiebungen sind darauf zurückzuführen, dass sie als langwellige Schulter der A-Bande auftritt. Dies beeinflusst den Extinktionskoeffizienten, und die Genauigkeit mit der die Position und die Intensität der Bande bestimmt werden können. Dennoch ist zu erkennen, dass der Extinktionskoeffizient bei den zweikernigen Verbindungen in etwa doppelt so hoch ist wie bei dem einkernigen Komplex **KS-mono**. Eine Fluoreszenz wird bei den Rutheniumvinyl-Verbindungen nicht beobachtet, da der erste angeregte Zustand einem Ladungstransfer auf das Rutheniumatom entspricht, welches effektiv strahlungslos deaktiviert.

2.3. Elektrochemische Untersuchung

2.3.1. Voltammetrische Untersuchungen

Die cyclovoltammetrischen Messungen an den vier Komplexverbindungen wurden in einer Lösung von $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ von NBu_4PF_6 in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur durchgeführt. Alle Verbindungen zeigen zwei Oxidationswellen, von denen die zweite chemisch nicht vollständig reversibel ist (Abb. 2.18 auf der nächsten Seite). Im Potentialfenster des verwendeten Leitelektrolyten lässt sich keine Reduktion der Komplexe nachweisen. Dies ist im Einklang mit dem in der Literatur für Vinylkomplexe berichteten Verhalten,

demgemäß nur stark Akzeptor-derivatisierte Phenylsubstituenten am β -Vinylkohlenstoff wie 4-Nitrophenyl die Beobachtung einer Reduktion möglich machen.¹⁹⁹

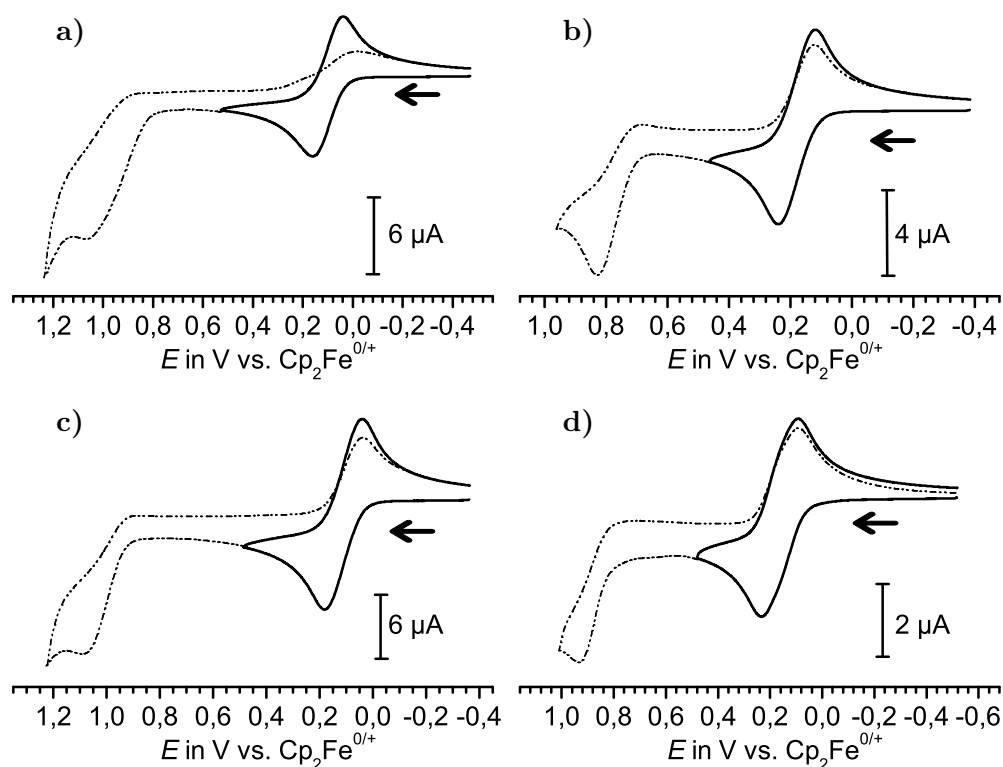


Abbildung 2.18.: Cyclovoltammogramme von **KS-E** (a), **KS-mono** (b), **KS-Z** (c) und **KS-cyclo** (d) bei $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ gegen Fc/Fc^{+} in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Auch die erste Oxidation weicht vom idealen Nernstschen Verhalten ab. Der quasi-reversible Charakter der ersten Oxidationswelle ist anhand der elektrodenkinetischen Parameter (Tab. 2.21 auf Seite 70) zu erkennen. Die chemische Beständigkeit der während der ersten Oxidationswelle generierten Spezies lässt sich anhand der Reversibilitätskoeffizienten r sehr gut bestätigen. Da diese auch bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten nahe 1 sind, können die elektrochemischen Prozesse als vollständig reversibel angesehen werden. Die bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten geringfügig abnehmenden Werte von r können ein Indiz für einen Durchtrittsfaktor $\alpha < 0,5$ sein. Der α -Wert wird auch Symmetriefaktor genannt, da er die Einflüsse beschreibt, welche die Potentialdifferenz $\Delta\Phi$ in der Doppelschicht auf die Bildung des aktivierten Komplexes für den Elektronentransfer zwischen Analyt und Elektrode hat. Tritt eine Hemmung bei der Hinreaktion, hier der Oxidation auf, so wird bei der Rückreaktion eine Beschleunigung beobachtet. Dies

beschreibt gerade den Fall von $\alpha < 0,5$. Für eine Oxidation resultiert eine Verbreiterung des anodischen Astes. Dies äußert sich gleichzeitig in einem Reversibilitätskoeffizienten $r < 1$. Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten wirken sich die Effekte eines langsamen Ladungstransfers stärker aus, was die scheinbar abnehmende Reversibilität mit höherer Vorschubgeschwindigkeit erklärt. Eine kinetische Hemmung lässt sich am deutlichsten anhand der Peakstromfunktion $i_{p,f} \cdot v^{-1/2}$ erkennen. Dieser Quotient, der sich aus der Randles-Sevcik-Gleichung (Gleichung (2.4) auf Seite 77) ergibt, ist für den Fall eines idealen Nernstschen Ladungstransfers für alle Vorschubgeschwindigkeiten konstant. Eindeutig lässt sich die Abnahme der Peakstromfunktion für **KS-mono** beobachten. Sie nimmt bei einer Steigerung der Vorschubgeschwindigkeit von $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ auf $2000 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ um 20 % ab (Tab. 2.21 auf der nächsten Seite).

Auch die anderen kinetischen Parameter wie die Potentialdifferenz zwischen den beiden Halbwellen, die Peakpotential-Separation $\Delta E_p = E_{p,f} - E_{p,r}$ und die Breite der Vorwärtswelle auf halber Höhe $\delta E_{p,f} = |E_{p,f} - E_{p,f/2}|$ zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit und sind vor allem bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten signifikant gegenüber den idealen Werten erhöht. Diese liegen bei $\Delta E_p = 59/n \text{ mV}$ bzw. $\delta E_{p,f} = 57/n \text{ mV}$ für ideales Nernstsches Verhalten, wie es für z.B. Ferrocen (*Fc*) oder dem hier verwendeten internen Standard Decamethylferrocen (*Fc**) angenommen werden kann. Eine Verbreiterung des ΔE_p -Wertes kann eindeutig mit der heterogenen Geschwindigkeitskonstante verknüpft werden:

$$\Delta E_p = f(\psi) = f(v, \alpha, k_s) \quad (2.1)$$

$$\psi = \frac{\left(\frac{D_O}{D_R}\right)^{\frac{\alpha}{2}} k_s}{\sqrt{\pi \frac{nF}{RT} D_O v}} \quad (2.2)$$

ψ wurde von Nicholson definiert und für eine Serie von ΔE_p -Werten tabelliert.²⁰⁰ Für $\psi > 10$ bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten oder großen Werten von k_s entspricht $\Delta E_p \approx 59/n \text{ mV}$, was eine reversible Elektronentransferkinetik anzeigt. Bis $k_s \leq 10^{-1} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ werden noch bei $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ Abweichungen vom Idealwert von ΔE_p beobachtet.²⁰¹ Der Durchtrittsfaktor hat über einen weiten Bereich ($0,3 < \alpha < 0,7$) keinen Einfluss auf die Peakpotential-Separation, da sich die Diffusionskoeffizienten der oxidierten und reduzierten Spezies im Allgemeinen nicht voneinander unterscheiden.²⁰² Im gleichen Maße wie k_s erhöht jedoch der unkompensierte innere Widerstand R_I den ΔE_p -Wert ($\Delta E_p \sim R_I \sqrt{v}$).²⁰³ Durch den Vergleich mit dem internen *Fc**/*Fc*⁺⁺-Standard können diese Abweichungen vom idealen Verhalten aufgrund von R_I berechnet werden. R_I

Tabelle 2.21.: Oxidationspotentiale und elektrodenkinetische Parameter der Rutheniumvinyl-substituierten Diphenylethene; $r = \frac{i_{p,r}}{i_{p,f}}$; $\Delta E_p = |E_{p,f} - E_{p,r}|$; $\delta E_{p,f} = |E_{p,f} - E_{p,f/2}|$; Werte in Klammern entsprechen den widerstandskorrigierten Werten.

1. Oxidationswelle								
	v		r	ΔE_p	$\delta E_{p,f}$	$i_{p,f} \cdot v^{-1/2}$		
	in mV s^{-1}	in mV		in mV	in mV	in $\mu\text{A} \cdot \text{mV}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$		
KS-mono	20	184	1,04	90	(66)	64	(60)	0,420
	50	183	0,99	87	(73)	64	(60)	0,410
	100	183	0,95	103	(81)	69	(63)	0,405
	200	179	0,97	121	(97)	72	(64)	0,390
	500	187	0,94	143	(98)	83	(68)	0,377
	1000	192	0,94	171	(117)	88	(76)	0,364
	2000	196	0,90	213	(138)	101	(84)	0,351
KS-E	20	98	1,02	99	(62)	69	(53)	0,632
	50	99	1,01	103	(66)	71	(53)	0,593
	100	101	1,03	124	(74)	78	(58)	0,566
	200	100	1,00	145	(79)	83	(57)	0,547
	500	107	0,95	196	(80)	103	(56)	0,512
	1000	110	0,89	232	(95)	113	(61)	0,489
	2000	122	0,91	297	(108)	130	(69)	0,460
KS-Z	20	108	0,97	84	(61)	64	(59)	0,635
	50	108	1,00	84	(61)	63	(57)	0,587
	100	107	0,98	97	(65)	66	(58)	0,568
	200	110	0,98	116	(64)	71	(56)	0,541
	500	110	0,99	138	(69)	81	(61)	0,550
	1000	115	0,98	164	(71)	88	(58)	0,532
	2000	119	0,96	204	(78)	94	(59)	0,499
KS-cyclo	20	168	1,00	127	(82)	99	(84)	0,250
	50	164	1,10	121	(85)	97	(85)	0,233
	100	164	0,96	128	(88)	98	(87)	0,224
	200	164	0,96	139	(86)	100	(85)	0,221
	500	165	0,96	172	(79)	108	(79)	0,214
	1000	167	0,91	209	(65)	113	(74)	0,208
	2000	170	0,86	273	(58)	121	(69)	0,197

Tabelle 2.22.: Oxidationspotentiale und elektrodenkinetische Parameter der Ruthenium-vinyl-substituierten Diphenylethene; $r = \frac{i_{p,r}}{i_{p,f}}$; $\Delta E_p = |E_{p,f} - E_{p,r}|$; $\delta E_{p,f} = |E_{p,f} - E_{p,f/2}|$; ^a: Peakpotential der Vorwärtswelle eines irreversiblen Prozesses.

	2. Oxidationswelle					
	v	$E_{1/2}$	r	ΔE_p	$\delta E_{p,f}$	$i_{p,f} \cdot v^{1/2}$
	in mV s^{-1}	in mV		in mV	in mV	in $\mu\text{A} \cdot \text{mV}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$
KS-mono	100	755	0,23	120	63	0,463
	200	757	0,22	146	68	0,423
	500	777	0,28	153	76	0,387
	1000	796	0,35	171	79	0,359
	2000	812	0,35	211	95	0,332
KS-E	100	1056 ^a	0,00	-	155	1,027
	200	1055 ^a	0,00	-	154	0,997
	500	1064 ^a	0,00	-	148	0,949
KS-Z	20	1072 ^a	0,00	-	96	1,007
	50	1068 ^a	0,00	-	92	0,918
	100	1067 ^a	0,00	-	87	0,862
	200	1091 ^a	0,00	-	97	0,774
	500	1131 ^a	0,00	-	128	0,720
KS-cyclo	50	924 ^a	0,00	-	65	0,340
	200	934 ^a	0,00	-	67	0,195
	500	945 ^a	0,00	-	72	0,164
	1000	864	0,02	212	85	0,149
	2000	876	0,05	190	78	0,130

ist eine Zellkonstante, welche bei gegebener Zellengeometrie und Beschaffenheit der Leitelektrolytlösung zu einer gleichsamten Verbreiterung der Oxidationswellen sowohl des internen Standards als auch des Analyten führt. Unter Annahme idealen Verhaltens für das Fc^*/Fc^{*+} -Redox-Paar werden die Abweichungen von den idealen Werten für ΔE_p und $\delta E_{p,f}$ bei der jeweiligen Vorschubgeschwindigkeit in mV bestimmt und von den für die Verbindung erhaltenen Parametern unter identischen experimentellen Bedingungen, also der gleichen Messung, abgezogen.

Die korrigierten Werte sind in Tab. 2.21 auf der vorherigen Seite jeweils in Klammern angegeben. Aus diesen korrigierten Werten ist eine deutlich geringere Abhängigkeit der Parameter von der Vorschubgeschwindigkeit ersichtlich. Bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten werden für die Verbindung **KS-mono** korrigierte ΔE_p - und $\delta E_{p,f}$ -Werte nahe dem Idealverhalten bestimmt. Mit steigender Vorschubgeschwindigkeit

nehmen die Abweichungen deutlich zu. Zusammen mit einer Abnahme der Peakstromfunktion mit steigender Vorschubgeschwindigkeit ist dies ein eindeutiges Indiz für ein quasireversibles Verhalten, hervorgerufen durch einen geringfügig verlangsamten Elektronentransfer zwischen Analyt und Elektrode. Für **KS-mono** ergibt sich aus diesen Werten für ΔE_p abhängig vom Diffusionskoeffizienten (welcher sich allein durch Cyclovoltammetrie nicht bestimmen lässt) ein k_s -Wert von $1,40-0,99 \times 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ (für $D_O = 1,0-0,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Auch die α -Werte sind kleiner als 0,5 wodurch die $\delta E_{p,f}$ - und die r -Werte abhängig von der Vorschubgeschwindigkeit werden.

Dieser gehemmte Elektronentransfer lässt sich anhand der elektrodenkinetischen Parameter auch für die zweikernigen Verbindungen bestätigen, insbesondere wieder anhand der Werte der Peakstromfunktion. Bei den korrigierten ΔE_p - und $\delta E_{p,f}$ -Werten sind die Trends jedoch nicht immer eindeutig. So sind die Abweichungen in $\delta E_{p,f}$ für **KS-E** zwar abhängig von der Vorschubgeschwindigkeit, sie sind jedoch teilweise niedriger als der Idealwert. Für **KS-Z** wird kaum eine Abhängigkeit beobachtet, und bei **KS-cyclo** kehrt sich der Trend sogar um. Die Umkehrung des Trends ist auch in den ΔE_p -Werten wiederzufinden. Diese Abweichungen sind direkte Indizien dafür, dass die ersten Oxidationswellen der zweikernigen Verbindungen aus zwei nahe aufeinander folgenden Eielektronen-Prozessen bestehen. Dies lässt sich anhand der späteren spektroelektrochemischen Messungen (Abschnitt 2.3.2 auf Seite 79) noch deutlicher zeigen. Sowohl ΔE_p als auch $\delta E_{p,f}$ werden dadurch abhängig von der Halbstufenpotentialaufspaltung $\Delta E_{1/2}$. Im Zusammenspiel mit einer unterschiedlichen Elektronentransferkinetik der vier Redoxprozesse werden die vier Halbwellen im Cyclovoltammogramm jeweils unterschiedlich beeinflusst, was sowohl zu einer Trendumkehr wie bei **KS-cyclo** oder zu den niedrigen $\delta E_{p,f}$ -Werten bei **KS-E** führen kann.

Anhand der $\delta E_{p,f}$ -Parameter, welche gemeinhin als Indiz für die Halbstufenpotentialaufspaltung $\Delta E_{1/2}$ gewertet werden, kann abgelesen werden, dass $\Delta E_{1/2}$ bei **KS-cyclo** größer als bei **KS-E** ist. Die von Richardson und Taube vorgestellte Methode zur Abschätzung von $\Delta E_{1/2}$ über $\delta E_{p,f}$ bzw. ΔE_p liefert in diesem Fall keine guten Ergebnisse.²⁰⁴ Die $\Delta E_{1/2}$ -Werte von 37 mV und 68 mV, welche aus dem $\delta E_{p,f}$ -Parameter berechnet wurden, unterscheiden sich erkennbar von denen die aus ΔE_p abgeschätzt wurden ($\Delta E_{1/2} = 51 \text{ mV}$ bzw. 62 mV , jeweils für **KS-E** und **KS-cyclo**).^{ix} Generell ist

^{ix}durch lineare Intrapolation der von Richardson und Taube tabellierten Werte nach den Gleichungen $\Delta E_{1/2} = 0,8048 \cdot \Delta E_p - 10,94 \text{ mV}$ und $\Delta E_{1/2} = 0,8722 \cdot \delta E_{p,f} - 9,441 \text{ mV}$ ermittelt; für Werte von $\Delta E_{1/2} < 60 \text{ mV}$ liefert die polynomische Regression bessere Werte:

$$\Delta E_{1/2} = \frac{2,545 \times 10^{-9}}{\text{mV}^4} \cdot (\Delta E_p)^5 - \frac{1,885 \times 10^{-6}}{\text{mV}^3} \cdot (\Delta E_p)^4 + \frac{5,470 \times 10^{-4}}{\text{mV}^2} \cdot (\Delta E_p)^3 - \frac{7,675 \times 10^{-2}}{\text{mV}} \cdot (\Delta E_p)^2 + 5,913 \cdot \Delta E_p - 136,9 \text{ mV} \text{ für } 160 \text{ mV} > \Delta E_{1/2} > 35,61 \text{ mV} \text{ bzw.}$$

die Übereinstimmung mit $\delta E_{p,f}$ besser, die Diskrepanz zwischen den beiden Werten ist jedoch ein Indiz dafür, dass das von Richardson und Taube verwendete Modell, welches nur bei idealem, Nernstschen Verhalten beider Wellen gültig ist, zu einfach ist, um die hier untersuchten Vinylkomplexe zu beschreiben. Eine vollständige Beschreibung bzw. Analyse ist folglich nur durch digitale Simulation der Daten möglich, welche auch die Einbeziehung der Abweichungen durch die gehemmte Elektronentransferkinetik erlaubt. Diese wird in Abschnitt 2.3.1.1 auf Seite 75 im Detail betrachtet.

Das Oxidationspotential der ersten Oxidationswelle nimmt in der Reihenfolge **KS-E** \approx **KS-Z** < **KS-cyclo** < **KS-mono** zu. Der Unterschied zwischen den Oxidationspotentialen von einfach und zweifach substituiertem (*E*)-Diphenylethen lässt sich auf den in der Literatur schon mehrfach beobachteten starken Donorcharakter des Rutheniumvinyl-Substituenten zurückführen.^{6,61,63,86,166} Die Einführung eines Rutheniumvinyl-Substituenten bewirkt bereits eine starke Absenkung des Oxidationspotentials von 670 mV im Vergleich zum (*E*)-**1,2-St** (850 mV (MeCN/NBu₄BF₄)).¹²⁰ Der Donorcharakter übersteigt den des Methoxy-Substituenten bei weitem ($E_{1/2}$ = 530 mV für (*E*)-1-Methoxy-4-styrylbenzol und $E_{1/2}$ = 260 mV für (*E*)-4,4'-Bis(methoxyphenyl)ethen).¹²⁰ Er ist vergleichbar mit dem des Triarylamin-Substituenten. So werden beispielsweise für (*E*)-**St-A₂** (Schema 2.1 auf Seite 13) $E_{1/2}$ -Werte von 80 mV ($E_{1/2}^{0/+}$) und 220 mV ($E_{1/2}^{+/2+}$) berichtet (in CH₂Cl₂ / NBu₄PF₆).⁸²

Dass das Oxidationspotential der beiden zweifach substituierten Isomere **KS-E** und **KS-Z** nahezu identisch ist, ist nicht im Einklang mit dem von Majima *et al.* erhaltenen Befund, demgemäß die Oxidationspotentiale der (*Z*)-Verbindung um 110–150 mV oberhalb derer der (*E*)-Verbindung beobachtet werden.¹²⁰ Eine anodische Verschiebung in dieser Größenordnung wird für **KS-cyclo** beobachtet. Die Erklärung für diese Unterschiede liefern Hohlneicher *et al.*, welche durch Photoelektronen-Spektroskopie die Ionisierungspotentiale von verschiedenen 1,2-Diphenylcycloalkenen ermittelten und miteinander verglichen.¹⁷² Im Regelfall nehmen die ersten Ionisierungspotentiale mit steigender Ringgröße monoton ab. Die induktiven Effekte auf das *HOMO*, welches dem π -Orbital mit dem ausgeprägten olefinischen Charakter der zentralen Doppelbindung entspricht, nimmt durch die steigende Kettenlänge des alicyclischen Teils zu. Das **1,2-DPC** widersetzt sich diesem Trend, da das hohe Maß an Verdrillung der Phenylringe gegenüber der zentralen Doppelbindung zu einer Verminderung der Konjugation zwischen den Phenylringen und der Doppelbindung führt (siehe dazu auch Abschnitt 2.2.3.6 auf

$$\Delta E_{1/2} = -\frac{4,259 \times 10^{-10}}{\text{mV}^5} \cdot (\delta E_{p,f})^6 + \frac{2,840 \times 10^{-7}}{\text{mV}^4} \cdot (\delta E_{p,f})^5 - \frac{7,671 \times 10^{-5}}{\text{mV}^3} \cdot (\delta E_{p,f})^4 + \frac{1,084 \times 10^{-2}}{\text{mV}^2} \cdot (\delta E_{p,f})^3 - \frac{8,511 \times 10^{-1}}{\text{mV}} \cdot (\delta E_{p,f})^2 + 36,18 \cdot \delta E_{p,f} - 617,6 \text{ mV für } 80 \text{ mV} > \Delta E_{1/2} > -20 \text{ mV.}^{204}$$

Seite 53). Da auch bei den Vinylkomplexen der Diphenylethene das *HOMO* das Orbital mit dem ausgeprägtesten olefinischen Charakter ist, führt auch hier die Verringerung der Konjugation zwischen Phenyl und Ethen, ausgelöst durch eine starke Verdrehung der Phenylringe, zu einem Anheben des Ionisierungspotentials und des damit in direktem Zusammenhang stehenden Oxidationspotentials.

Für den geringen Unterschied von 10 mV zwischen den Oxidationspotentialen von **KS-Z** und **KS-E** gibt es folglich nur zwei Begründungen. Er könnte zum einen eine Bestätigung der in der Molekülstruktur von **KS-Z** im Kristall gefundenen niedrigen Winkel ϕ und φ sein. Zum anderen könnte sich das oxidierte (*Z*)-Isomer aufgrund einer schnellen Isomerisierung bereits während der Messung gemäß einem ECE-Mechanismus in die oxidierte Form des (*E*)-Isomers umwandeln. Die Isomerisierung müsste elektrokatalytisch ablaufen, wodurch die Diffusionsschicht und letztendlich auch die Bulk-Lösung rasch an (*Z*)-Isomer verarmt, da es sich sonst zumindest bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten noch beobachten ließe. Dadurch wird bei den cyclovoltammetrischen Messungen ausschließlich das (*E*)-Isomer beobachtet. Die kleinen Abweichungen der $E_{1/2}$ -, ΔE_p - und $\delta E_{p,f}$ -Werte wären auf die Einflüsse der zugrunde liegenden Reaktionen zurück zu führen. Welche der beiden Möglichkeiten zutrifft, lässt sich anhand spektroelektrochemischer Untersuchungen unterscheiden. Dies wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

Auch die zweite Oxidationswelle wird für **KS-E** und **KS-Z** bei sehr ähnlichen Potentialen beobachtet und ist vollständig irreversibel. Anhand des Vergleichs der Peakströme mit denen der ersten Oxidationswelle (Abb. 2.18 auf Seite 68) kann auch bei der zweiten Oxidationswelle von einem Zweielektronen-Prozess ausgegangen werden. Eine weitere Bestätigung dieser Vermutung folgt aus der Abhängigkeit der irreversiblen Peakpotentiale $E_{p,f}$ von der Vorschubgeschwindigkeit. Diese berechnet sich nach der von Nicholson aufgestellten Gleichung für einen reversiblen Ladungstransfer gefolgt von einem irreversiblen chemischen Prozess:²⁰⁵

$$\Delta E_p^* = E_{1/2} - E_p = \frac{RT}{nF} (0,780 - \ln \sqrt{\frac{k_f}{\frac{nF}{RT}v}}) \quad (2.3)$$

Damit errechnet sich ein Shift des anodischen Peaks $E_{p,f}$ um $\sim 30/n$ mV für eine Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit um einen Faktor zehn. Für eine Zweielektronenoxidation wird demzufolge nur ein halb so großer Shift mit steigender Vorschubgeschwindigkeit beobachtet. Die geringfügige Abhängigkeit der $E_{p,f}$ -Werte (die Werte in Tab. 2.22 auf Seite 71 sind nicht widerstandskorrigiert) bestätigt somit, dass es sich um einen Zweielektronen-Prozess handelt.

Die zweite Oxidation ist nur in Vinylkomplexen mit sehr ausgedehnten π -Perimetern wie dem 2-Pyrenyl-Substituenten oder mit Donor-substituierten Vinyleinheiten wie dem 4-Methoxystyryl oder dem 4-(Dimethylamino)styryl chemisch reversibel.^{6,199,206} Der Diphenylethen-Substituent in **KS-mono** verfügt über ein derartiges ausgedehntes π -System um eine zweifach oxidierte Spezies des Komplexes kurzzeitig zu stabilisieren. Dies äußert sich auch an dem Shift der ersten Oxidation um ca. 100 mV gegenüber dem unsubstituierten Styrylkomplex von Maurer *et al.*⁶ Die leicht erhöhte Reversibilität von **KS-mono** im Vergleich zu **KS-E** und **KS-Z** ist also auf den Einfluss des Liganden zurückzuführen. Bei dem einfach oxidierten, einkernigen Komplex ist die Ladungsdichte am Metall verringert, da der Ligand jeweils vergleichbare Anteile positiver Ladung aufzunehmen imstande ist. Aufgrund der höheren Ladungsdichte bei den zweifach oxidierten zweikernigen Komplexen verbleibt hingegen mehr Elektronendichte am Metall, was zu einem beschleunigten Zerfall der höher oxidierten Spezies (dreifach bzw. vierfach oxidiert) führt. Bei **KS-cyclo** führt der Cyclohexenring an der zentralen Doppelbindung zu einer Stabilisierung der zweifach oxidierten Spezies. Der σ -Donorcharakter der $(\text{CH}_2)_n$ -Fragmente bzw. die Hyperkonjugation von Ladungsdichte auf den Cyclohexenring führt zu einer Verminderung der positiven Ladung am Diphenylethen und damit auch am Metall. Dies steht im Einklang mit den beobachteten Oxidationspotentialen für die zweite Welle, welche in der Reihenfolge **KS-mono** < **KS-cyclo** < **KS-E** \approx **KS-Z** zunehmen, und steht nicht im Widerspruch zu dem für die erste(n) Oxidation(en) beobachteten Verhalten, welches dem gerade umgekehrten Trend folgt.

2.3.1.1. Digitale Simulation der Cyclovoltammogramme

Die Simulation der Cyclovoltammogramme mit dem *DigiSim*-Programmpaket von BASi erlaubt eine genauere Analyse der Halbstufenpotentialaufspaltung. Ergebnisse dieser Simulationen für die Verbindungen **KS-E** und **KS-cyclo** sind in Abb. 2.19 auf der nächsten Seite graphisch und Tab. 2.23 auf Seite 78 tabellarisch dargestellt. Die Cyclovoltammogramme von **KS-Z** wurden aufgrund der in den späteren Abschnitten besprochenen Isomerisierung nicht simuliert.

Zusätzlich sind auch die Ergebnisse einer Simulation des als internen Standard verwendeten $\text{Fc}^*/\text{Fc}^{*+}$ mit aufgenommen. Die inneren Widerstände der Leitelektrolytlösungen wurden mithilfe der automatischen, internen Prozedur des zur Messung verwendeten *Epsilon*-Programmpakets von BASi korrigiert. Derartige Korrekturen liefern gute Ergebnisse bei der Bestimmung des inneren Widerstands.²⁰⁷ Die dabei gemessenen Widerstände liegen für den $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ -Leitelektrolyten bei ca. $2,0 \pm 0,3 \text{ k}\Omega$, was gut mit dem

von z.B. Bond *et al.* angegebenen Wert von $2,45 \pm 0,3 \text{ k}\Omega$ übereinstimmt.²⁰⁸ Für die Simulation wurden die Voltammogramme bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten herangezogen, da analog zu den von Bond, Oldham und Snook für Ferrocen beschriebenen Oberflächenwechselwirkungen bzw. dem Einfluss sphärischer Diffusion die Geometrie der Arbeitselektrode nicht mehr als streng planar angenommen werden kann.^{208,209} Unterhalb von $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ werden daher im diffusionskontrollierten Bereich der Welle Abweichungen der experimentellen Kurven von der Theorie beobachtet. Es werden mehr Moleküle durch Diffusion heran transportiert und dadurch höhere Ströme gemessen als im Falle linearer Diffusion für eine ideale, planare Elektrode durch die einschlägigen Diffusionsgleichungen vorhergesagt wird. Bei $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ sind die Abweichungen insbesondere für **KS-cyclo** bereits sichtbar (Abb. 2.19).

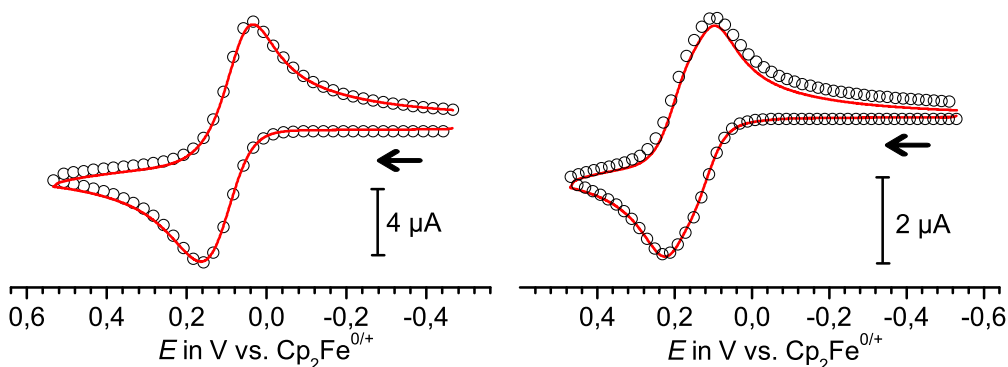


Abbildung 2.19.: Vergleich von simulierten (schwarze Kreise) und gemessenen Cyclovoltammogrammen (rot) der Rutheniumvinyl-substituierten Diphenylethene **KS-E** (*links*) und **KS-cyclo** (*rechts*), bei $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ gegen Fc/Fc^{+} in CH_2Cl_2 / NBu_4PF_6 $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Aufgrund des Aufbaus der Messapparatur ist die Bestimmung der exakten Konzentration mit Ungenauigkeiten verbunden. Für die Simulation zum Zweck der Bestimmung der Halbstufenpotentialaufspaltung $\Delta E_{1/2}$ zwischen den beiden Oxidationen ist die genaue Konzentration jedoch nicht von entscheidender Bedeutung. Eine als zu gering angenommene Konzentration führt zu niedrigeren Stromdichten im Vergleich zur experimentell bestimmten Kurve, da sich die maximalen Stromdichten für einen Nernstschen und einen gehemmten Prozess durch die Gleichung (2.4) und Gleichung (2.5) berechnen lassen:

$$i_p = 0,4463 \times nFA \sqrt{\frac{nF}{RT}} c_{init,A} \sqrt{D_A v} \quad (2.4)$$

$$i_p = 0,282 \times nFA \sqrt{\frac{\alpha nF}{RT}} c_{init,A} \sqrt{\pi D_A v} \quad (2.5)$$

Gleichung (2.4) ist die bekannte Randles-Sevcik-Gleichung. Ein Überschätzen der Konzentration hat also sowohl einen zu geringen Diffusionskoeffizienten als auch eine zu geringe Elektronentransfargeschwindigkeit zur Folge. Beide Werte können also nicht korrekt wiedergegeben werden. Für die Halbstufenpotentialaufspaltung entscheidender ist der Quotient der Diffusionskoeffizienten, da dieser nach Nicholson und Shain das im Cyclovoltammogramm bestimmbare Halbstufenpotential unmittelbar beeinflusst:²⁰⁰

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D_0^R}{D_0^O}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\gamma^{R/O}} \quad (2.6)$$

Dieser Quotient ist entscheidend für eine sinnvolle Simulation der Halbstufenpotentiale, er wird üblicherweise mit 1 angenommen.^{200,201,210} Von der Gruppe um Geiger wurden jedoch deutliche stärkere Abweichungen sowohl für das $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]_2(\mu_2\text{-C}_8\text{H}_8)]^{0/2+}$ -Redox-Paar ($\gamma^{2+/0} = 0,41$)²¹¹ als auch für das $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}]^{2+} / [(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^4\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}]$ -Redox-Paar ($\gamma^{2+/0} = 0,45$)²¹² beobachtet. Wang, Rogers und Compton vergleichen die publizierten Diffusionskoeffizienten des Fc/Fc^{+} -Paares in MeCN-Leit-elektrolyten und in ionischen Flüssigkeiten.²¹³ Mit Ausnahme der ionischen Flüssigkeiten liegen die Quotienten zwischen 0,8 und 1,0 und zeigen also keinen größeren Unterschied. Im Vergleich zu CH_2Cl_2 -Lösungen werden in MeCN insgesamt höhere Diffusionskoeffizienten von $D_0^{Fc} = 2,0\text{--}2,6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und $D_0^{Fc^{+}} = 1,6\text{--}2,6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ erhalten. Die einzigen Angaben für $D_0^{Fc^{+}}$ in CH_2Cl_2 sind von Neghmouche, Khelef und Lanez, welche $D_0^{Fc^{+}} = 1,92 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und $D_0^{Fc} = 2,25 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{NBu}_4\text{BF}_4$ angeben, was einem Quotienten von $\gamma^{+/0} = 0,85$ entspricht.²¹⁴ Für Fc^*/Fc^{*+} trifft wohl ähnliches zu. Der von Gennet, Milner und Weaver für Fc^* bestimmte Diffusionskoeffizient von $D_0^{Fc^*} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ des Fc^*/Fc^{*+} -Paares sowohl für $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{NBu}_4\text{PF}_6$ als auch $\text{MeCN} / \text{NBu}_4\text{PF}_6$ wurde für die Simulation einer eigenen Messung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{NBu}_4\text{PF}_6$ verwendet,²¹⁵ und der daraus erhaltene Wert von $D_0^{Fc^{*+}} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bestätigt auch für Fc^*/Fc^{*+} die Annahme von nahezu identischen Diffusionskoeffizienten. Die Annahme von identischen Diffusionskoeffizienten wird des Weiteren von Wang, Tam und Compton gestützt,²¹⁶ welche die Diffusionskoeff-

fizienten der Radikalanionen und -kationen von π -konjugierten ladungsdelokalisierten Verbindungen^x mittels einer spektroelektrochemischen Diffusionszelle bestimmten. Sie fanden nahezu identische Diffusionskoeffizienten für die unterschiedlich geladenen Spezies. Da es sich bei den hier untersuchten Verbindungen gerade um ausgedehnte π -Systeme mit einem hohen Maß an Ladungsdelokalisation handelt,^{6,61,86} wurde bei der Simulation zunächst von gleichen Diffusionskoeffizienten der neutralen und oxidierten Spezies ausgegangen und diese Beschränkung erst am Ende der Simulation aufgehoben.

Tabelle 2.23.: Ergebnisse der digitalen Simulation der Cyclovoltammogramme von **KS-E** und **KS-cyclo** bei $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, jeweils für die Reaktionen $A \rightarrow [A]^{+\cdot} + e^-$ und $[A]^{+\cdot} \rightarrow [A]^{2+} + e^-$; die Werte für $Fc/Fc^{+\cdot}$ sind Lit.²⁰⁷ entnommen (in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{NBu}_4\text{ClO}_4$); die Werte für $Fc^*/Fc^{*\cdot+}$ sind Lit.²¹⁴ entnommen; D_0^A -Werte von $Fc^*/Fc^{*\cdot+}$ sind Lit.²¹⁵ entnommen.

	1. Oxidation			2. Oxidation			$\Delta E_{1/2}$ in mV	K_c
	$E_{1/2}^{0/+}$	α	k_s	$E_{1/2}^{+\cdot/2+}$	α	k_s		
	in mV		in $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	in mV		in $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$		
$Fc/Fc^{+\cdot}$	0	0,3-0,4	$1,6 \times 10^{-2}$					
$Fc^*/Fc^{*\cdot+}$	-652	0,54	$1,83 \times 10^{-2}$					
KS-E	66	0,37	$9,28 \times 10^{-3}$	115	0,65	$7,00 \times 10^{-3}$	49	7,11
KS-cyclo	125	0,51	$2,57 \times 10^{-2}$	199	0,50	$2,26 \times 10^{-2}$	74	19,04

Parameter der Spezies in Lösung						
$c_{init,A}$	D_0^A	$D_0^{[A]^{+\cdot}}$	$D_0^{[A]^{2+}}$	$\gamma^{[A]^{+\cdot}/A}$	$\gamma^{[A]^{2+}/[A]^{+\cdot}}$	
in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$			
$Fc/Fc^{+\cdot}$		$2,25 \times 10^{-5}$	$1,92 \times 10^{-5}$		0,85	
$Fc^*/Fc^{*\cdot+}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,34 \times 10^{-5}$	$1,29 \times 10^{-5}$		0,96	
KS-E	$4,0 \times 10^{-4}$	$1,50 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^{-5}$	$1,53 \times 10^{-5}$	1,00	1,02
KS-cyclo	$2,2 \times 10^{-4}$	$8,17 \times 10^{-6}$	$8,80 \times 10^{-6}$	$7,72 \times 10^{-6}$	1,08	0,82

Die erhaltenen simulierten Cyclovoltammogramme aller Verbindungen stimmen sehr gut mit den experimentell gemessenen überein und lassen damit eine hinreichend genaue Bestimmung der Halbstufenpotentialdifferenz zu. Die heterogenen Elektronentransfergeschwindigkeiten sind in dem für **KS-mono** abgeschätzten Bereich und entsprechen in etwa denen für das $Fc/Fc^{+\cdot}$ -Paar. Sowohl die k_s - als auch die D_0^A -Werte der beiden Verbindungen sind etwas unterschiedlich, was auf Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Konzentration zurückzuführen ist. Vor allem die geringe Löslichkeit von **KS-E** führt hier dazu, dass die Konzentration aufgrund der Bildung einer gesättigten Lösung über-

^xN,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin, 2,3,5,6-Tetrabrom-1,4-benzochinon, 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-benzochinon und Phenothiazin

schätzt wird. Wie bei der Interpretation der ΔE_p - und $\delta E_{p,f}$ -Werte beschrieben, wird die stetige Zunahme beider Werte mit steigendem v für **KS-E** durch die unterschiedlichen α -Werte der beiden Elektronentransferprozesse verursacht. Die stetige Abnahme der Werte für **KS-cyclo** hingegen ist auf das Verhältnis $\gamma^{[A]^{2+}/[A]^{+}} = 0,82$ zurückzuführen.

Die Analyse der Halbstufenpotentialaufspaltung mithilfe der ΔE_p - und $\delta E_{p,f}$ -Werte, welche eine etwas höhere Potentialaufspaltung für **KS-cyclo** vorhersagte, wird bestätigt. Der $\Delta E_{1/2}$ -Wert ist für **KS-cyclo** um 25 mV größer als für **KS-E**. Auch der Wert von **KS-E** liegt deutlich oberhalb des Wertes, welcher für einen statistischen Ladungstransfer auf zwei voneinander isolierte aber strukturell gleichartige Redoxzentren erwartet wird.^{118,201,217}

$$\Delta E_0 = -\frac{RT}{F} \ln 4 = 35,7 \text{ mV (25 °C)} \quad (2.7)$$

Es kann also davon ausgegangen werden, dass es sich bei den einfach oxidierten Spezies der beiden Komplexverbindungen um gemischtvalente Verbindungen der *Klasse II* nach der Robin-Day-Klassifizierung handelt,³⁶ wobei die höhere Halbstufenaufspaltung von **KS-cyclo** auf eine geringfügig stärkere Kommunikation schließen ließe.

2.3.2. Spektroelektrochemische Untersuchungen

Das bei den cyclovoltammetrischen Messungen beobachtete hohe Maß an Reversibilität für die Oxidation aller Diphenylethen-Komplexe erlaubt die spektroelektrochemische Erzeugung ihrer Mono- und Dikationen in einer OTTLE-Zelle (optical transparent thin layer electrolysis).²¹⁸ Die Erzeugung dieser Spezies unter *in situ* Bedingungen erlaubt auch die Charakterisierung von durch chemische Oxidation nur schwer zugänglichen Oxidationsstufen wie z.B. in Vinylkomplexen. Oxidierte Vinylkomplexe ließen sich bis auf die Ausnahme des $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{CH}=\text{CH}-\text{Fc})]^{+}$ von Kowalski, dessen Kristallstruktur sogar bestimmt wurde, und $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{CH}=\text{HC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NMe}_2)]^{+}$ von Maurer bislang nicht in Substanz isolieren.^{166,199} Dennoch konnte eine Vielzahl dieser Verbindungen in verschiedenen Oxidationsstufen durch spektroelektrochemische Messungen untersucht werden.

2.3.2.1. IR-Spektroelektrochemie

Die *in situ* erzeugten oxidierten Spezies der Vinylkomplexe zeigen üblicherweise eine hypsochrome Verschiebung der CO-Bande und eine uneinheitliche Verschiebung der $\nu_{C=C}$ -Schwingungen gegenüber der neutralen Form. Als Benchmark-Verbindung für den Effekt der metallzentrierten Oxidation eines Ruthenium-Carbonylkomplexes können [Ru

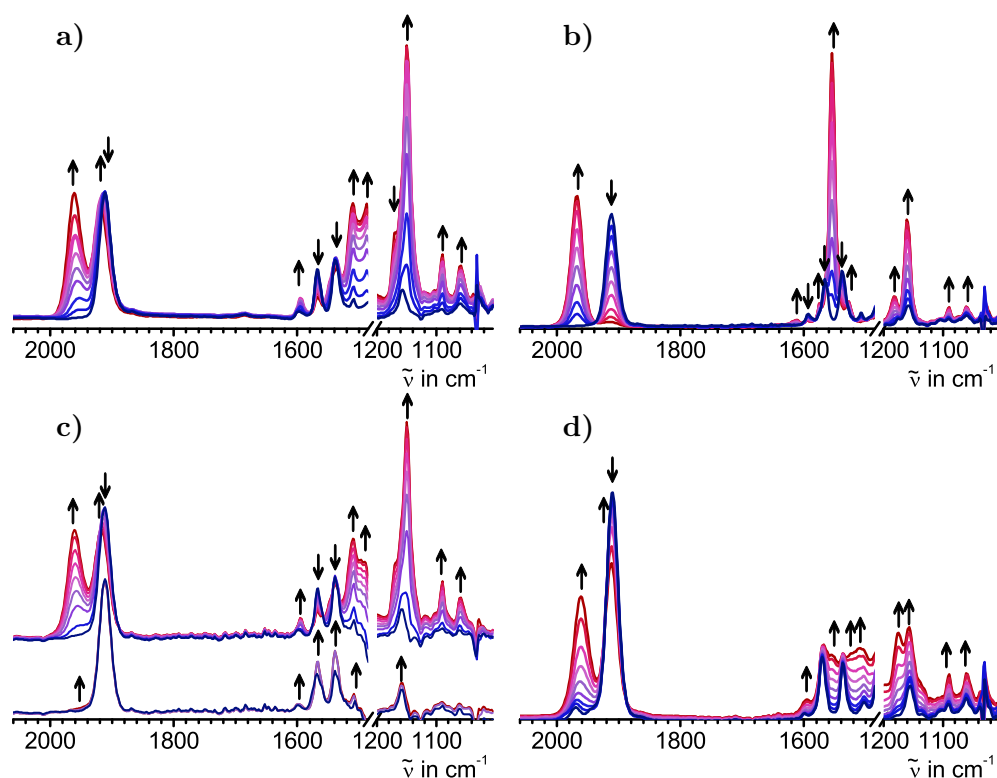


Abbildung 2.20.: Änderung der IR-Spektren von *KS-E* (a), *KS-mono* (b), *KS-Z* (c) und *KS-cyclo* (d) bei der Oxidation zum jeweiligen Radikalkation in $\text{ClH}_2\text{CCH}_2\text{Cl}$ / NBu_4PF_6 $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

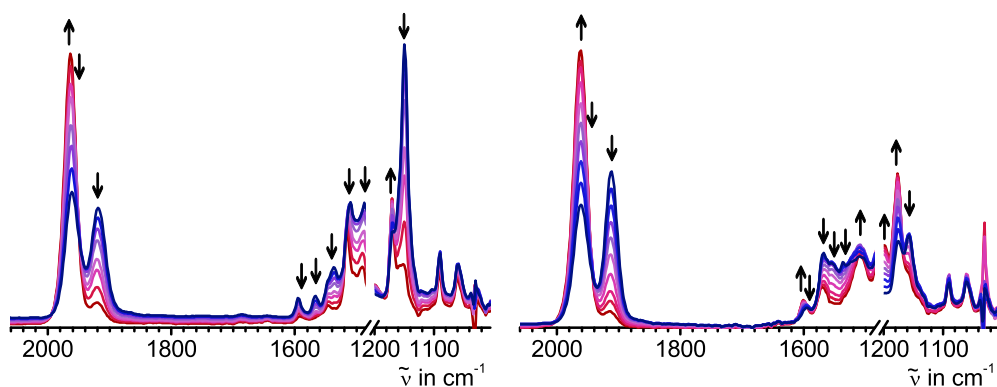


Abbildung 2.21.: Änderung der IR-Spektren der Verbindungen *KS-E* (links) und *KS-cyclo* (rechts) bei der Oxidation der Radikalkationen zu den Dikationen in CH_2Cl_2 / NBu_4PF_6 $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

(CO)₃(PR₃)₂]-Derivate mit $\Delta\nu_{CO} = 130\text{ cm}^{-1}$ angesehen werden,⁶ auch wenn hier die Orthogonalität der Redox- und der CO-Orbitale nicht vollständig gegeben ist.²¹⁹ Die maximale Blauverschiebung der CO-Bande eines Vinylkomplexes wurde für [RuCl(CO)(P^{*i*}Pr₃)₂(CH=CH–Fc)]²⁺ von Kowalski mit $\Delta\nu_{CO} = 96\text{ cm}^{-1}$ gemessen. Hier wird nach zwei Oxidationen der beiden Redoxzentren, Ferrocenyl und Rutheniumvinyl, eine nahezu vollständige Oxidation des Rutheniumvinyl-Fragmentes erreicht.¹⁶⁶ Üblicherweise liegen für arylsubstituierte Vinylkomplexe die CO-Shifts jedoch bei $64\text{--}72\text{ cm}^{-1}$.^{6,17,220} Für ausgedehnte Systeme wie **KT-tetra** (Schema 1.5 auf Seite 8) werden etwas niedrigere CO-Verschiebungen von 57 cm^{-1} erhalten, da der Beitrag des Liganden zu den Redoxorbitalen zunimmt und damit eine geringere Elektronendichte am Metall verbleibt.⁸⁶ In extremen Fällen, wie dem 2-Pyrenyl-substituierten Komplex von Maurer, [RuCl(CO)(P^{*i*}Pr₃)₂(CH=CH₂–Pyr)], mit einem starkem Beitrag des Liganden zur Oxidation sinkt $\Delta\nu_{CO}$ auf 48 cm^{-1} .⁶ Der Carbonylligand eignet sich folglich hervorragend als Sensor für die Änderung der Elektronendichte am Ruthenium und damit zur Abschätzung des Metallbeitrags zur Oxidation.

Des Weiteren lassen sich bei der *IR-spektroelektrochemischen (IR-SEC)* Untersuchung Verschiebungen der $\nu_{C=C}$ -Schwingungen beobachten. Ursache der Verschiebungen ist der Olefin-Charakter des HOMOs, welches überwiegend Ligand- π -Charakter hat. Oft geht das mit einer chinoiden Verzerrung aromatischer Substituenten und einer Schwächung der Vinyl-C=C-Bindung einher. Da dies sowohl eine Verstärkung als auch eine Schwächung einzelner Doppelbindungen zur Folge hat und zudem eine starke Kopplung aller $\nu_{C=C}$ -Schwingungen miteinander besteht, ist meist kein eindeutiger Trend, der eine Interpretation ermöglicht, auszumachen.

Die Spektren der vier einfach oxidierten Spezies zeigen ausnahmslos eine Blauverschiebung der Carbonylbande. Beim einkernigen Komplex **KS-mono** wird eine Verschiebung von 56 cm^{-1} beobachtet, welche den 57 cm^{-1} nach vierfacher Oxidation von **KT-tetra** sehr gut entspricht. Bereits die kathodische Verschiebung des ersten Halbstufenpotentials von **KS-mono** gegenüber dem einfachen Styrylkomplex [RuCl(CO)(P^{*i*}Pr₃)₂(CH=HC–C₆H₅)] von Maurer ($\Delta\nu_{CO} = 65\text{ cm}^{-1}$) lieferte Anhaltspunkte für einen größeren Ligandenbeitrag zur Oxidation.⁶ Die um 9 cm^{-1} geringere CO-Bandenverschiebung bei der Oxidation bestätigt dies.

Bei den zweikernigen Verbindungen wird hingegen ein anderes Verhalten beobachtet. Am Beispiel von **KS-E** sieht man, dass die Bande bei ca. 1911 cm^{-1} im Zuge der 1. Oxidation an Intensität verliert und sich nach 1919 cm^{-1} verschiebt. Gleichzeitig wächst bei 1962 cm^{-1} eine neue Bande an, welche sich im weiteren Verlauf nach 1964 cm^{-1}

Tabelle 2.24.: Absorptionsmaxima der bei der *IR*-spektroelektrochemischen Messung beobachteten Schwingungsbanden; der Vollständigkeit halber sind auch die Bandenpositionen von ***KS-Z*** mit angegeben.

IR-Spektroelektrochemie									
		ν_{CO}			$\nu_{C=C, vinyl}, \delta_{C-H}$			$\delta_{C-H}, \nu_{C \simeq C},$	
	A	$[A]^+$	$[A]^{2+}$	A	$[A]^+$	$[A]^{2+}$	A	$[A]^+$	$[A]^{2+}$
<i>KS-mono</i>	1911	1967			1612 w		1175 w	1182 m	
				1593 w	1576 w		1159 m	1161 s	
				1566 m	1555 vs		1090 w	1090 m	
				1539 m	1528 m		1061 w	1061 m	
				1508 w					
<i>KS-E</i>	1911	1919		1597 w	1595 m	1591 w	1157 m	1150 vs	1171 s
		1962	1964	1568 m	1537 s		1092 m	1090 m	1090 m
				1539 m	1510 s	1516 s	1061 m	1059 m	1061 m
				1508 w	1487 s				
<i>KS-Z</i>	1911	1917		1599 w	1595 m	1593 w	1159 m	1150 vs	1171 s
		1962	1964	1568 m	1537 s		1092 w	1090 m	1090 m
				1537 m	1510 m	1516 s	1063 w	1059 m	1061 m
				1504 w	1485 m				
<i>KS-cyclo</i>	1910	1911		1599 w	1595 w	1601 w	1155 m	1157 m	
		1962	1963	1570 m	1568 m		1175 m	1177 s	
				1537 m	1555 m	1570 w	1092 w	1090 m	1090 m
				1537 m	1537 m		1061 w	1061 m	1061 m
				1503 w	1523 m				
				1505 m	1505 m				
				1510 m	1510 m				

verschiebt, während die Bande bei 1919 cm^{-1} verschwindet. Dieses Verhalten wird verursacht von einer intermediär entstehenden, einfach oxidierten Spezies, welche zwei Banden bei ca. 1919 cm^{-1} und 1962 cm^{-1} aufweist. Dies ist charakteristisch für eine Verbindung bei der zwei gleichartige Redoxzentren in unterschiedlichen Oxidationszuständen, einem partiell oxidierten und einem partiell reduzierten, vorliegen. Eine derartige Spezies wird als gemischtvalente Verbindung der *Klasse II* nach der Robin-Day-Klassifizierung bezeichnet. Für **KS-cyclo** sind nur geringfügige Verschiebungen in der Art wie bei **KS-E** zu beobachten. Die einfach oxidierte Spezies weist jeweils nur ν_{CO} -Verschiebungen von 1 cm^{-1} zu den Banden der vollständig oxidierten bzw. reduzierten Form auf. Dennoch gibt sich die einfach oxidierte Spezies dadurch zweifelsfrei zu erkennen, dass Banden mit $\tilde{\nu} < 1200\text{ cm}^{-1}$ auf dieser Oxidationsstufe ein Intensitätsmaximum durchlaufen, und bei weiterer Oxidation zum Dikation wieder an Intensität verlieren (Abb. 2.21 auf Seite 80). Dies erlaubt auch eine Bestimmung des Punktes, an dem die maximale Konzentration des Radikalkations vorliegt. Das CO-Bandenmuster zeigt eindeutig, dass die beiden Rutheniumstyryl-Einheiten im Radikalkation elektronisch verschieden sind. Im Gegensatz dazu wird für die Dikationen nur eine CO-Bande beobachtet, beide Rutheniumvinyl-Zentren weisen jeweils identische positive Partialladung auf.

Für **KS-Z** sind keine Interpretationen des *IR*-Spektrums der oxidierten Spezies möglich. Bereits im zweiten Spektrum ist eine deutliche Intensitätssteigerung der $\nu_{C=C}$ -Valenzschwingung bei gleichzeitiger Verschiebung von 1537 cm^{-1} auf 1539 cm^{-1} zu erkennen (Abb. 2.20 auf Seite 80). Zusammen mit der Blauverschiebung der Bande bei 1504 cm^{-1} um 4 cm^{-1} belegt dies die vollständige Isomerisierung der im Strahlengang vorhandenen Verbindung **KS-Z**. Einer Isomerisierung, welche bei nur geringen Mengen an oxidierte Spezies bis zur Vollständigkeit verläuft, muss ein elektrokatalytischer Prozess zugrunde liegen. Dies wird durch spätere Messungen (s. unten) weiter untermauert.

Die $\nu_{C=C}$ -Banden zeigen sich auch ansonsten sehr empfindlich gegenüber einer Oxidation der Verbindungen. Die Bande bei 1612 cm^{-1} der oxidierten Spezies von **KS-mono** ist um 19 cm^{-1} blau gegenüber der kurzwelligsten $\nu_{C=C}$ -Bande der neutralen Form verschoben. Üblicherweise werden für Diphenylethene bei der Oxidation oder Reduktion Rotverschiebungen der $\nu_{C=C}$ -Banden beobachtet, wie der Vergleich der Raman-Spektren von (*E*)-1,2-Bis(4-fluorphenyl)ethen und seinem Radikalkation bzw. seinem Radikalanion zeigt. Die kurzwelligste Bande der Neutralverbindungen ist die nicht *IR*-aktive $C_e=C_e$ -Valenzschwingung bei 1635 cm^{-1} .¹⁰⁴ Diese wird im Radikalkation bei 1607 cm^{-1} und im Radikalanion bei 1575 cm^{-1} jeweils deutlich rotverschoben beobachtet.¹²³ Die Bande bei 1612 cm^{-1} im Spektrum des Radikalkations von **KS-mono** entspricht dieser

ramanaktiven symmetrischen $\nu_{C_e=C_e}$ -Schwingung und wird aufgrund der deutlichen Abweichung des Moleküls von der C_{2h} -Symmetrie auch im *IR*-Spektrum erkennbar. Für die Neutralverbindung von **KS-E** wurde diese Schwingung bei 1629 cm^{-1} im Raman-Spektrum gefunden. Legt man diese Wellenzahl auch für die neutrale Spezies von **KS-mono** zugrunde, erhält man eine Rotverschiebung von $\Delta\nu_{C=C} = 17 \pm 2\text{ cm}^{-1}$. Die Abweichungen von $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ sind realistisch, wenn man die Banden bei 1176 cm^{-1} bzw. 1178 cm^{-1} als Maßstab heranzieht. Dadurch erhält man im Vergleich zu den 28 cm^{-1} für das (*E*)-1,2-Bis(4-fluorphenyl)ethen einen Wert von $61 \pm 7\%$ für den Ligandenbeitrag zur Oxidation. Dieser Wert korreliert sehr gut mit den 57% welche man aus $\Delta\nu_{CO} = 56\text{ cm}^{-1}$ erhält (43% Metallbeitrag basierend auf dem Vergleich mit 130 cm^{-1} für eine vollständig metallzentrierte Oxidation).

Die weiteren $\nu_{C=C}$ -Banden verschieben sich wie erwartet zu niedrigeren Wellenzahlen und verlieren zumeist an Intensität. Bemerkenswert ist der starke Intensitätszuwachs der Bande bei 1555 cm^{-1} . Für den $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{CH}=\text{HC}-\text{C}_6\text{H}_5)]$ -Komplex wird ein ähnliches Spektrum mit einer Bande mittlerer Intensität bei 1554 cm^{-1} gefunden.⁶ Anhand der in der *IR*-Spektroskopie gefundenen Zuordnung lässt sich diese Bande der Schwingung zuordnen, welche überwiegenden Vinyl-Charakter hat und in der neutralen Form bei 1567 cm^{-1} auftritt ($\Delta\nu_{C_v=C_v} = 12\text{ cm}^{-1}$).

Bei den zweikernigen Verbindungen werden jeweils intensive Banden im Bereich zwischen 1475 cm^{-1} und 1530 cm^{-1} erhalten. Diese für Vinylkomplexe mit aromatischen Substituenten typischen Banden verlieren jedoch im Verlauf der zweiten Oxidationen wieder an Intensität. Deutlich ist, dass bei **KS-cyclo** immer zwei Sätze von Banden erhalten werden, was wiederum die etwas größere Lokalisierung der Ladung auf einem Redoxzentrum unter Beweis stellt. Ansonsten sind die Verschiebungen der $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungen nicht mit denen der einkernigen Verbindung **KS-mono** vergleichbar. Die zweikernigen Verbindungen zeigen ein Spektrum das eher vergleichbar ist mit dem gemischtvalenten Hexafluoroantimonat-Salz des (*E*)-**St-A₂** (Schema 2.1 auf Seite 13).⁸² Dieses Radikalkation weist ebenfalls einen deutlichen Beitrag der Diphenylethen-Brücke zum *SOMO* auf, was die chinoide Verzerrung der Phenylringe zeigt.^{xi}

Ein weiteres spektroskopisches Fenster öffnet sich im Bereich der Gerüstschwingungen mit überwiegendem δ_{C-H} - und $\nu_{C\approx C}$ - Charakter zwischen 1000 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} . Hier werden die Schwingungen bei 1090 cm^{-1} und 1061 cm^{-1} bei der Oxidation nicht beeinflusst, lediglich ihre Intensität nimmt geringfügig zu. Sie sind daher δ_{C-H} , ν_{C-C} -Schwingungen der Isopropyl-Funktionen in den Phosphanliganden zuzuordnen. Diese

^{xi} $q = 41,1$ bzw. $15,6$ und $q' = 55,0$ bzw. $38,8$.⁸²

werden nicht oder nur wenig von Änderungen der Elektronendichte am Metallzentrum beeinflusst. Ganz anders verhält sich die Bande bei 1159 cm^{-1} , welche sich bei **KS-mono** zwar nur geringfügig verschiebt ($\Delta\tilde{\nu} = 2\text{ cm}^{-1}$), jedoch deutlich an Intensität gewinnt. Eine vergleichbare *IR*-aktive Bande wird weder für das Radikalkation des (*E*)-1,2-Bis(4-fluorphenyl)ethens noch für das Hexafluoroantimonat-Salz des (*E*)-**St-A₂**-Radikalkations aufgefunden.^{82,123} Auch das vollständig chinoid verzerrte Molekül Bis(*p*-xylenyl) weist keine vergleichbare Bande in diesem Bereich auf,²²¹ womit eine starke chinoide Verzerrung als Ursache für die hohe Bandenintensität ebenfalls ausscheidet. Ähnliche Banden wurden von Pevny *et al.* für die Vinylkomplexe des $[\text{Cl}(\text{dppe})_2\text{Ru}-1,4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ beobachtet.²²⁰ Sie wurden $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ - bzw. $\delta_{\text{C}-\text{H}}$ -Schwingungen zugeordnet. Rechnungen am Radikalkation $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{CH}=\text{CH}-\text{Fc})]^+$ ergaben zwar, dass in diesem Bereich eine $\nu_{\text{C}_e=\text{C}_e}$ -Schwingung zu erwarten ist, diese konnte aber experimentell nicht nachgewiesen werden.¹⁶⁶ Gerade die Nachbarschaft zu der intensiven ramanaktiven Bande des Diphenylethens, welche neben $\delta_{\text{C}-\text{H}}$ - und $\nu_{\text{C}\simeq\text{C}}$ -Charakter hohe $\nu_{\text{C}_e-\text{Ph}}$ -Anteile hat,^{105,188,222} legt nahe, dass es sich um eine vergleichbare Schwingung mit Vinyl-Charakter handelt. Eine versuchsweise Zuordnung zu einem $\nu_{\text{C}_v-\text{Ph}}$, $\delta_{\text{C}-\text{H}}$, $\nu_{\text{C}\simeq\text{C}}$ -Charakter wird daher vorgenommen. Die steigende *IR*-Intensität bei der Oxidation ist dann auf eine erhöhte Asymmetrie der Rutheniumvinyl-Verbindung und ein stärkeres Dipolmoment aufgrund der gemischt-valenten Natur des Radikalkations zurückzuführen. Ein derartiger Intensitätsgewinn wird auch für die ramanaktive Bande im *IR*-Spektrum der einkernigen Verbindung **KS-mono** beobachtet. Schon bei der Neutralverbindung wird die symmetrische C_e-Ph -Streckschwingungsbande bei 1175 cm^{-1} beobachtet. Bei der Oxidation verschiebt sie sich auf 1182 cm^{-1} und gewinnt deutlich an Intensität.

Bei den zweikernigen Verbindungen wird auch in diesem Bereich die stärkere Lokalisierung der Ladung für die *cyclofix*-Verbindung bestätigt. Für das Radikalkation von **KS-cyclo** werden im Gegensatz zu **KS-E** zwei Banden bei 1157 cm^{-1} und 1175 cm^{-1} (jeweils 2 cm^{-1} zur neutralen bzw. zweifach oxidierten Verbindung verschoben) beobachtet. Diese und auch die Verschiebungen der Carbonylbanden erlauben eine Zuordnung der Verbindungen zur *Klasse II* der Robin-Day-Klassifizierung. Eine genauere Analyse und Diskussion dazu folgt in Abschnitt 2.3.4.1 auf Seite 102.

2.3.2.2. UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie

In einer OTTLE-Zelle mit identischem Aufbau wie sie für die *IR-SEC* verwendet wird, können auch die *UV/Vis/NIR*-Spektren der vier Komplexverbindungen in ihren verschiedenen Oxidationsstufen gemessen werden. Diese *UV/Vis/NIR-SEC*-Untersuchungen erlauben Einblicke in die elektronische Struktur der Verbindungen. Es können Informationen über die Beschaffenheit der Redoxorbitale insbesondere der gemischtvalenten Radikalkationen erhalten werden.

Die elektronische Struktur der Radikalkationen von (*E*)- und (*Z*)-Diphenylethenen wurde hauptsächlich von der Gruppe um Suzuki durch γ -Strahleninduktion in Tieftemperaturgläsern bei 77 K untersucht. Dabei wurden für beide Isomere jeweils zwei Absorptionsbanden erhalten.¹²⁶ Wie schon die neutrale Verbindung so zeigt auch das Radikalkation von (*E*)-**1,2-St** scharfe, strukturierte Banden bei 13200 cm^{-1} und 20700 cm^{-1} . Diese Strukturierung der Banden demonstriert anschaulich, dass das Radikalkation eine der neutralen Verbindung vergleichbare, planare Struktur einnimmt.¹²⁶ Im Gegensatz dazu weist das Spektrum des Radikalkations von (*Z*)-**1,2-St** zwei wenig strukturierte Banden bei 13300 cm^{-1} und 19400 cm^{-1} auf.¹²⁵ Die fehlende vibronische Kopplung in den Spektren der (*Z*)-Diphenylethen-Kationen bestätigt, dass die Struktur ähnlich zu der der Neutralverbindungen eine starke Torsion der zentralen Doppelbindung aufweist. Die Lage des Bandenmaximums der langwelligen Absorptionsbande ist sehr empfindlich gegenüber geringfügigen Änderungen der Diederwinkel an der zentralen Doppelbindung, weshalb das (*Z*)-1,2-Diethyl-1',2'-diphenylethen zwei breite Banden bei deutlich höherer Energie gegenüber dem (*Z*)-**1,2-St**-Radikalkation aufweist. Da diese Verbindung in Bezug auf die Torsionswinkel und den elektronischen Einfluss der Substituenten der zentralen Doppelbindung dem Komplex **KS-cyclo** ähnlich ist, kann es als Vergleichsverbindung zu **KS-cyclo** betrachtet werden. Die langwelligen Absorptionsbanden von (*Z*)-1,2-Diethyl-1',2'-diphenylethen werden bei 14800 cm^{-1} und 20100 cm^{-1} beobachtet. Je größer der Diederwinkel ϕ ist, desto stärker ist der beobachtete hypsochrome Shift. Wie bei [**KS-E**]⁺ ($\Delta\tilde{\nu} = 8300\text{ cm}^{-1}$) wird auch bei [**KS-cyclo**]⁺ ($\Delta\tilde{\nu} = 9800\text{ cm}^{-1}$) eine starke bathochrome Verschiebung der A-Bande im Vergleich zu den unsubstituierten organischen Verbindungen beobachtet.

Wie bei den neutralen Verbindungen werden die zwei Banden im *UV/Vis/NIR*-Spektrum der Radikalkationen als A- und B-Bande bezeichnet. Der A-Bande wird von Suzuki *et al.* ein *SOMO* – 3 \rightarrow *SOMO*-Übergang zugeordnet.^{125,126} Die B-Bande entspricht einem *SOMO* \rightarrow *LUMO*-Übergang. Dazwischen wird wiederum, insbesondere bei den (*Z*)-Verbindungen, eine weitere Bande mit *A*₂-Charakter (bzw. *B*_g-Charakter

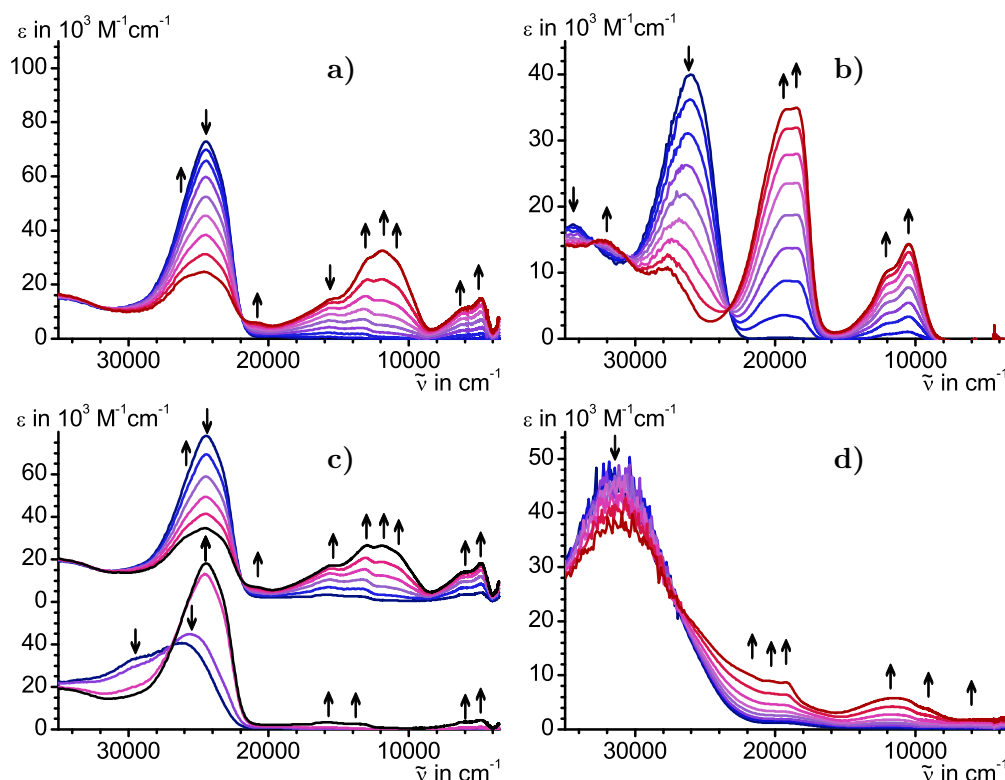


Abbildung 2.22.: Änderung der UV/Vis/NIR-Spektren der Verbindungen **KS-E** (a), **KS-mono** (b), **KS-Z** (c) und **KS-cyclo** (d) bei der Oxidation zum jeweiligen Radikalkation in CH_2Cl_2 / NBu_4PF_6 $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; zur Bezeichnung der Banden vgl. Fußnote vi auf Seite 63.

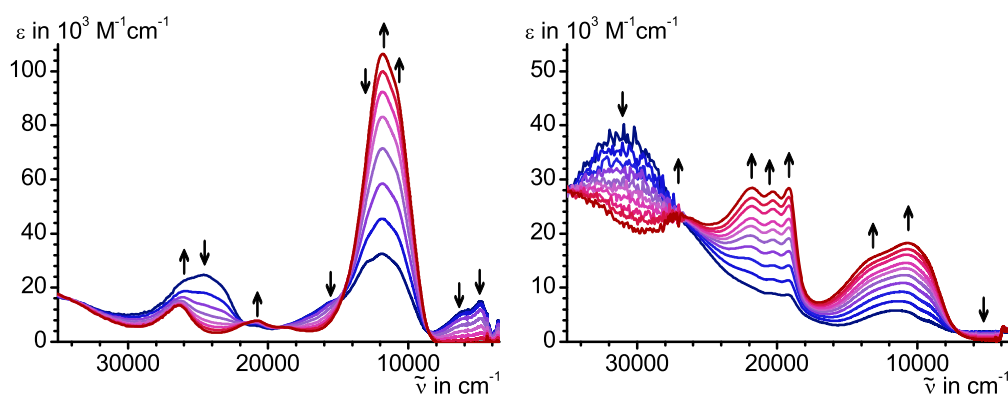


Abbildung 2.23.: Änderung der UV/Vis/NIR-Spektren der Verbindungen **KS-E** (links) und **KS-cyclo** (rechts) bei der Oxidation der Radikalkationen zu den Dikationen in CH_2Cl_2 / NBu_4PF_6 $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

für die (*E*)-Verbindungen) berechnet, welche einem *SOMO* – 4 → *SOMO*-Übergang zugeordnet werden kann.

Das Spektrum des Radikalkations von **KS-mono** ist dem der organischen Diphenylethene ausgesprochen ähnlich. Dies gilt vor allem für die deutlich strukturierte langwellige Bande, welche in Analogie zu Suzuki *et al.* auf einen Übergang von tiefer liegenden, bindenden Molekülorbitalen in das halbbesetzte *SOMO* zurückzuführen ist.^{125,126} Diese sogenannte Radikalbande hat aufgrund des hohen Extinktionskoeffizienten von $14300 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, genau wie bei den organischen Derivaten auch, überwiegend $\pi-\pi^*$ -Charakter. Die beobachtete Feinstruktur der Bande mit einer Progression von 1500 cm^{-1} entspricht sehr gut der bei der Neutralverbindung von **E-St** beobachteten von $\Delta\tilde{\nu} = 1400 \text{ cm}^{-1}$.

Radikalkationen der zweikernigen Verbindungen werden wiederum nur intermediär beobachtet. Die deutlichsten Merkmale sind die langwellige Bande bei 4900 cm^{-1} für **KS-E**, welche eine deutliche Schwingungsprogression von 1000 cm^{-1} aufweist, und eine wenig strukturierte, breite Bande für **KS-cyclo**. Letztere erstreckt sich bis fast in den mittleren *IR*-Bereich des Spektrums. Die Wellenzahl dieser Bande korrespondiert nicht mit dem von Suzuki beobachteten Verhalten, wonach für ein Molekül mit hohen Diederwinkeln ein deutlicher Rotshift der Banden zu erwarten ist. Demgemäß ist zu prüfen ob eine Zuordnung als *IVCT*-Bande gerechtfertigt ist (Abschnitt 2.3.4.2 auf Seite 106). Die weiteren Banden des Radikalkations von **KS-cyclo**, welche dem organischen Radikalkation entsprechen, werden von den intensiven B- und A-Banden des Dikations überlagert oder sind Bestandteil der wenig intensiven, breiten Bande bei ca. 5000 cm^{-1} .

Wie in der *IR-SEC* kann das Radikalkation des (*Z*)-Diphenylethen-Komplexes nicht beobachtet werden. Die oxidierte Spezies isomerisiert schnell und vollständig zum $[\text{KS-E}]^+$, obwohl nur ein geringer Anteil oxidierten Form beobachtbar ist. Die Daten der Bandenmaxima nach einfacher Oxidation sind zum Vergleich in Tab. 2.25 auf der nächsten Seite mit aufgenommen. Dies ist ein weiteres Indiz für eine elektrokatalytische Isomerisierung. Allerdings ist die Geschwindigkeit, die sich aus den *IR*- und *UV/Vis/NIR*-spektroelektrochemischen Messungen ableiten lässt, unterschiedlich. Während die Isomerisierung im *IR* innerhalb des Messzeitraums von nur einem Spektrum, das heißt in einem Zeitraum von kleiner 10 s, vollständig abläuft, sind bei den *UV/Vis/NIR-SEC*-Messungen vier Messungen von je ca. 30 s nötig, um eine vollständige Isomerisierung zu erreichen. Diese unterschiedliche Isomerisierungsrate kann nur auf die unterschiedlichen Konzentrationen während der beiden Messungen zurückgeführt werden. Da die Extinktionskoeffizienten der elektronischen Banden um ein Vielfaches

Tabelle 2.25.: Bandenmaxima und Extinktionskoeffizienten der elektronischen Übergänge der Rutheniumvinyl-substituierten Diphenylethene in ihren Oxidationszuständen; der Vollständigkeit halber sind auch die Bandenpositionen von **KS-Z** mit angegeben; $\tilde{\nu}_{max}$ in cm^{-1} ; ϵ_{max} in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

		Neutralverbindung							
		Zwischen-Bande		A-Bande		<i>LMCT</i>			
		$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})		
<i>KS-mono</i>		35100	(17100)	26600	(40100)	19400	(500)		
<i>KS-E</i>				24600	(73000)	19600	(1300)		
<i>KS-Z</i>		29600	(22900)	25300	(40600)	19600	(1200)		
<i>KS-cyclo</i>				31100	(46100)	19400	(800)		
		Radikalkation							
		D-Bande		C-Bande		B-Bande		A-Bande	
		$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})
<i>KS-mono</i>		32200	(15000)	27700	(10800)	18500	(34900)	10500	(14300)
		35300	(14500)			19200	(34700)	12000	(sh)
<i>KS-E</i>		36400	(17800)	24600	(31300)	12000	(22000)	4900	(14400)
						13000	(21900)	5900	(11200)
						15300	(13500)		
<i>KS-Z</i>		36900		24500		12000		4900	
						13000		5900	
						15400			
<i>KS-cyclo</i>		31000	(40300)	19300	(8700)	11600	(5800)	5000	(1900)
		Dikation							
		D-Bande		C-Bande		B-Bande		A-Bande	
		$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	$\tilde{\nu}_{max}$	$(\epsilon_{max})^c$
<i>KS-E</i>		36400	(19700)	26400	(13500)	20800	(7800)	11800	(106500)
						18900	(sh)		
<i>KS-cyclo</i>		36400	(29200)	27200	(23900)	19200	(28400)	10700	(18300)
						20300	(27800)	12800	(sh)
						21800	(28500)		

höher sind als die der *IR*-Banden, wird für die *UV/Vis/NIR-SEC*-spektroskopischen Untersuchungen in stark verdünnten Lösungen gearbeitet.

In den Spektren der zweifach oxidierten Spezies der beiden zweikernigen Verbindungen ***KS-E*** und ***KS-cyclo*** werden jeweils vier Banden beobachtet. Die Bandenmaxima liegen jeweils bei ähnlichen Energien, die Intensitäten der Banden sind jedoch sehr unterschiedlich. Die A-Bande der Cycloalken-Verbindung hat nur eine geringe Intensität im Vergleich zu ***KS-E***. Wie schon bei der neutralen Spezies von ***KS-E*** wird nur eine schwache Schwingungsaufspaltung der intensiven A-Bande beobachtet. Lediglich für die wenig intensive B-Bande wird eine solche Progression von 1900 cm^{-1} beobachtet. Bei ***KS-cyclo*** hat auch die B-Bande eine relativ hohe Intensität und beide Banden zeigen eine recht deutliche Aufspaltung. Anhand der hohen Breite der Banden von ***KS-cyclo*** ist zu erkennen, dass die üblichen niederenergetischen Torsionsmoden weiterhin zu einer Überlagerung der Schwingungsstruktur führen.

Wie auch bei den *IR-SEC*-Messungen werden bei der Rückreduktion der *in situ* generierten oxidierten Spezies die Ausgangsspektren in über 90 %iger spektroskopischer Ausbeute zurück erhalten. Dies bestätigt die Stabilität der oxidierten Spezies und die bei den cyclovoltammetrischen Untersuchungen ermittelten hohen Reversibilitätskoeffizienten. Desweiteren kann dadurch bestätigt werden, dass es sich tatsächlich um die einfach bzw. zweifach oxidierten Spezies handelt und nicht die spektroskopischen Eigenschaften von Zersetzungsprodukten interpretiert werden.

2.3.2.3. ESR-Spektroskopie

Die *ESR*-Spektren der drei Komplexe wurden an den, durch *in situ*-Oxidation mit einer stöchiometrischen Menge Acetylferrocinium-hexafluorophosphat (AcFcPF_6) dargestellten Radikalkationen bestimmt. Das Oxidationspotential beträgt 260 mV gegen Fc/Fc^+ und ist damit ausreichend um die Komplexe ***KS-E*** und ***KS-cyclo*** zweifach zu oxidieren.²²³ Dennoch werden bei beiden zweikernigen Komplexen keine Signale der Dikationen beobachtet. Insbesondere werden keine Halbfeldsignale beobachtet welche auf einen Triplett-Zustand verweisen. Der resultierende Singulett-Grundzustand ist nicht *ESR*-aktiv. Dies ist im Einklang mit Literaturdaten bekannter Dikationen von di- und tetranuklearen, verbrückten Vinylkomplexen des Rutheniums, welche ebenfalls ausschließlich diamagnetisch sind und damit kein *ESR*-Signal aufweisen.^{61,86} Das verwendete Oxidationsmittel wird vollständig umgesetzt und das entstandene AcFc zeigt keine Signale im verwendeten Messbereich. Aufgrund der oben beschriebenen Isomerisie-

rung kann das Radikalkation von **KS-Z** nicht detektiert werden, weshalb die Spektren identisch mit denen von **KS-E** sind und hier nicht weiter besprochen werden.

Verbindungen mit Ruthenium in der Oxidationsstufe +III weisen üblicherweise aufgrund schneller Relaxation keine *ESR*-Signale in flüssiger Lösung auf. Bei tiefen Temperaturen in glasartig erstarrten Lösungen werden Signale mit rhombischer oder axialer Aufspaltung des g -Tensors beobachtet. Alle in Abb. 2.24 auf der nächsten Seite dargestellten Spektren der drei Komplexe zeigen hingegen isotrope Signale bei Raumtemperatur. Die g -Werte unterschieden sich nicht stark vom Landé-Faktor ($g = 2,0023$) des freien Elektrons (Tab. 2.26). Zudem weisen alle Spektren ausgeprägte Hyperfeinaufspaltungen (HFS) aufgrund von Kopplungen zu Kernen mit halbzahligen Spin auf. Mithilfe der Simulation der *ESR*-Spektren können Kopplungen zu den $^{99/101}\text{Ru}$ - und ^{31}P -Kernen der Rutheniumvinyl-Komplexeinheit ermittelt werden. Zusätzlich werden bei **KS-mono** unterschiedlich große Kopplungen zu zwei verschiedenen Protonen ermittelt.

Tabelle 2.26.: Ergebnisse der *ESR*-spektroskopischen Untersuchungen an [**KS-mono**] $^{+}$, [**KS-E**] $^{+}$ und [**KS-cyclo**] $^{+}$; A : Kopplungskonstante in MHz; N : Anzahl der koppelnden Kerne; $\langle g_{calc} \rangle = \sqrt{\frac{2 \times g_{\parallel}^2 + g_{\perp}^2}{3}}$; $\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp}$.

	293 K							103 K			
	g_{iso}	Hyperfeinaufspaltung						g_{\parallel}	g_{\perp}	$\langle g_{calc} \rangle$	Δg
		$A_{(^{99/101}Ru)}$		$A_{(^{31}P)}$		$A_{(^1H)}$					
		N		N		N					
<i>KS-mono</i>	2,0311	22,9	1	42,7	2	20,0	1	2,036	2,030	2,032	0,006
						8,73	1				
<i>KS-E</i>	2,0228	9,83	2	19,5	4			2,040	2,031	2,033	0,009
<i>KS-cyclo</i>	2,0282	12,0	2	21,9	4			2,038	2,025	2,029	0,013

Bei den Tieftemperaturmessungen wird für alle drei Komplexe eine axiale Aufspaltung des g -Tensors beobachtet. Die gemittelten g -Werte $\langle g_{calc} \rangle$ sind etwas größer als die g_{iso} -Werte bei Raumtemperatur und es werden keine HF-Aufspaltungen der Signale beobachtet. Die Δg -Anisotropien zwischen 0,0234 und 0,0301 sind relativ klein und im typischen Bereich von Rutheniumvinyl-Komplexen.⁶

Aus den g_{iso} -, $\langle g_{calc} \rangle$ - und Δg -Werten lassen sich direkte Rückschlüsse auf den Metallcharakter der Redoxorbitale ziehen. Je größer die Werte von Δg sind, desto höher sind auch die Beiträge des Rutheniums zum *SOMO*. Demzufolge nimmt der Metallcharakter in der Reihenfolge **KS-mono** < **KS-E** < **KS-cyclo** ab. Dies bestätigt sich auch direkt an den Kopplungskonstanten zu den Ruthenium- und den Phosphoratomten. Beide

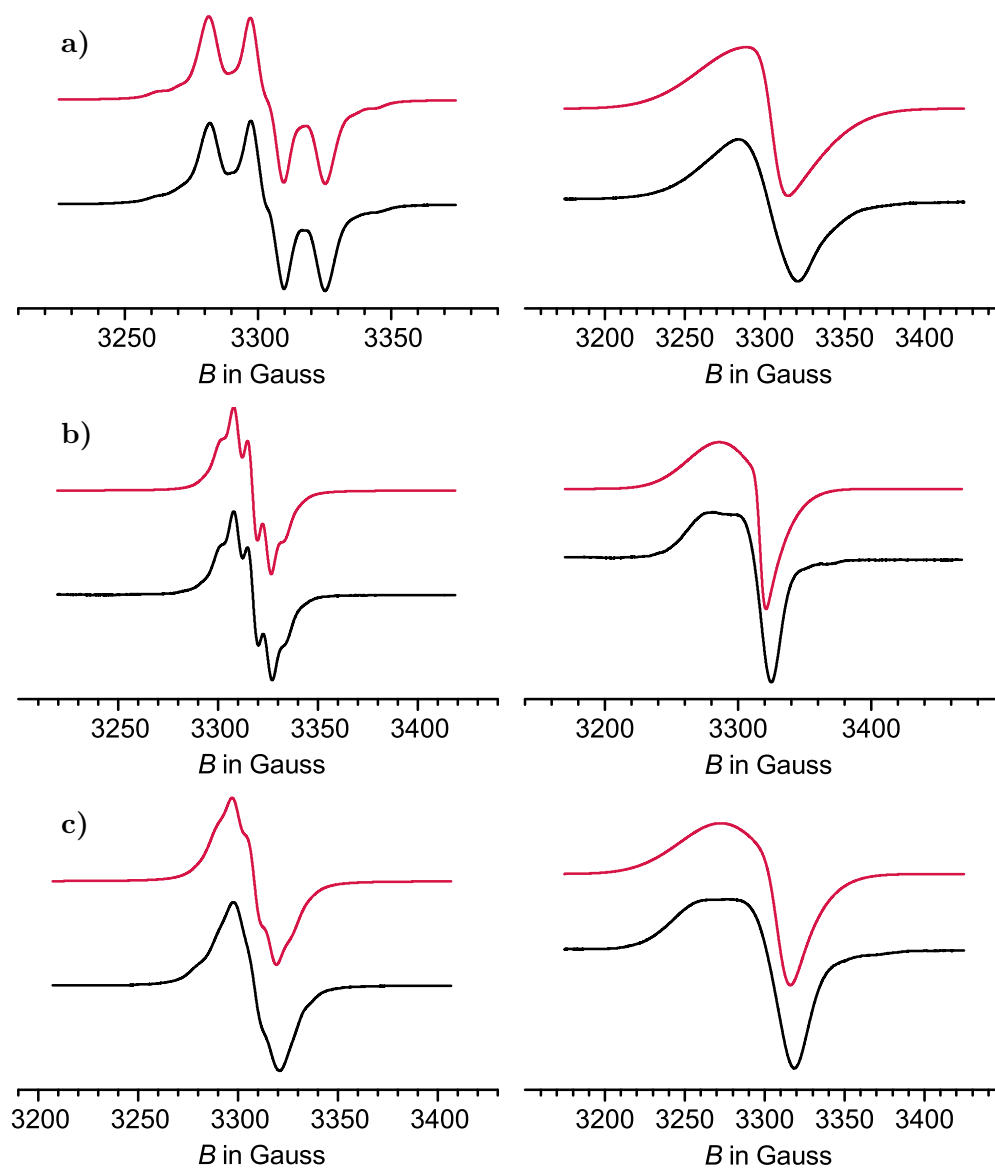


Abbildung 2.24.: ESR-Spektren der drei Radikalkationen von *KS-mono* (a) *KS-E* (b) und *KS-cyclo* (c). Links sind die experimentellen Spektren bei 293 K dargestellt und mit den simulierten Spektren (in Rot, oberes Spektrum) verglichen. Rechts sind die Tieftemperatur-spektren bei 103 K dargestellt.

Kopplungskonstanten sind im Komplex **KS-mono** in etwa doppelt so groß wie bei den zweikernigen Komplexen **KS-cyclo** und **KS-E**. Ursache dafür ist die gleichmäßige Verteilung der positiven Ladung auf zwei anstatt einem Rutheniumvinyl-Zentrum.

Obwohl also bei der Verbindung **KS-mono** eine sehr hohe Spindichte am Metallzentrum sowohl durch die Kopplungskonstante als auch durch die Δg -Anisotropie angezeigt wird, werden bei Raumtemperatur auch Hyperfeinaufspaltungen durch zwei verschiedene Protonen gefunden, was auf einen starken Ligandenbeitrag zurückzuführen ist. Dabei kann es sich zum einen um die beiden Vinylprotonen H_α und H_β und zum anderen um die beiden Ethenprotonen H_e handeln, welche im Falle des Komplexes **KS-mono** unterschiedlich sind. Der Vergleich mit den HF-Aufspaltungen im ESR-Spektrum von organischen Derivaten wie dem $[(E)\text{-1,2-St}]^{+\cdot\text{xii}}$ und dem (E)-1,2-Bis(4-methylphenyl)ethen-Radikalkation^{xiii} lässt aufgrund der Stärke der Kopplung von $A(^1H) = 20,0$ MHz bzw. 8,73 MHz nur den Schluss zu, dass es sich um die beiden vinylischen Protonen handelt. Die Spindichte an der zentralen Ethenbindung wird nur geringfügig von der Art des Substituenten beeinflusst, der Metallbeitrag zur Oxidation führt im Vergleich zum organischen Derivat eher zu einer Verringerung derselben und damit zu einer niedrigeren Kopplung zu den Ethenprotonen.

2.3.3. Untersuchung zur Isomerisierung der (Z)-Diphenylethen-Kationen

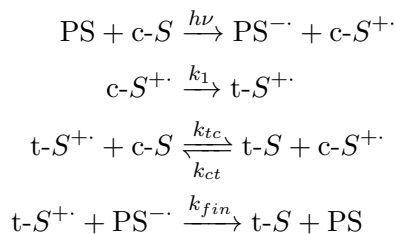
Frühere Arbeiten zur Isomerisierung der Radikalkationen von Diphenylethenen bedienten sich in erster Linie der Laser-Puls-Photolyse zu deren Erzeugung.^{120,225–227} Es konnten zwei Mechanismen identifiziert werden. Für Diphenylethen-Derivate, die aufgrund von Donorsubstituenten (z.B. –OMe) in *para*-Position eine starke chinoide Verzerrung des Radikalkations aufweisen, wurde ein unimolekularer Mechanismus ermittelt.^{120,226}

PS bezeichnet das als Photosensibilisator eingesetzte Dicyanoanthracen. Die Geschwindigkeit der Isomerisierung ist direkt proportional zur Konzentration an (Z)-**1,2-St** (c-S). Der zweite Mechanismus wird für das (Z)-**1,2-St** und auch für z.B. *para*-Methyl-substituierte Verbindungen beobachtet. Die Radikalkationen sind relativ stabil und isomerisieren insbesondere bei geringen Konzentrationen nur sehr langsam. Ein bimolekularer Mechanismus wurde vorgeschlagen, bei dem als Zwischenstufe ein π -Komplex aus zwei (Z)-Diphenylethen-Molekülen angenommen wird:²²⁶

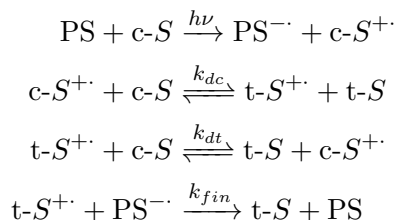
^{xii} $g_{iso} = 2,0026$, $A(H_{ortho}) = 7,79$ MHz, $A(H_{meta}) = 2,02$ MHz und $A(H_{para}) = A(H_e) = 12,7$ MHz: $[(E)\text{-1,2-St}]^{+\cdot}$.²²⁴

^{xiii} $g_{iso} = 2,0027$, $A(H_{ortho}) = 6,31$ MHz, $A(H_{meta}) = 1,23$ MHz, $A(H_{Me}) = 17,4$ MHz und $A(H_e) = 11,2$ MHz: $[(E)\text{-1,2-Bis(4-methylphenyl)ethen}]^{+\cdot}$.²²⁴

Schema 2.10: Mechanismus 1 - kationisch, unimolekular.



Schema 2.11: Mechanismus 2 - elektrokatalytische Isomerisierung: kationisch, bimolekular.



Um die elektrokatalytische Natur der Isomerisierung des oxidierten (*Z*)-Diphenylethens zu belegen, wurde eine chemische Oxidation mit Ferrocinium-hexafluorophosphat (*FcPF₆*) gewählt. Das Oxidationspotential der Verbindung **KS-Z** ist zwar nicht genau bekannt, es müsste jedoch in einem, dem **KS-E** vergleichbaren Bereich liegen. Anhand der üblichen Potentialdifferenzen zwischen (*E*)- und (*Z*)-Verbindungen von 100–200 V,¹²⁰ dem starken Metallcharakter der Oxidation und dem Vergleich mit **KS-cyclo** ist ein erstes Oxidationspotential von ca. 100 mV zu erwarten. Damit oxidiert eine stöchiometrische Menge an *FcPF₆* maximal 12,5 % des vorhandenen **KS-Z** zum Radikalkation. Verläuft also die Isomerisierung nach Zugaben unterstöchiometrischer Mengen an *FcPF₆* vollständig, so handelt es sich zwangsläufig um einen elektrokatalytischen Prozess. Liegt das Oxidationspotential des **KS-Z** anodisch von **KS-E**, nähert sich die Konzentration der (*E*)-Verbindung nur sehr langsam, asymptotisch ihrem Maximalwert an, da das nach der Isomerisierung entstandene (*E*)-Radikalkation nur begrenzt imstande ist die verbliebene (*Z*)-Neutralverbindung zu oxidieren.

Der Verlauf der Isomerisierung ist in Abb. 2.25 auf der nächsten Seite dargestellt. Um die Einflüsse der Konzentration an **KS-Z** zu untersuchen wurden drei Konzentrationen an **KS-Z** ($c = 0,054 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0,026 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $0,014 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) verwendet. Zusätzlich

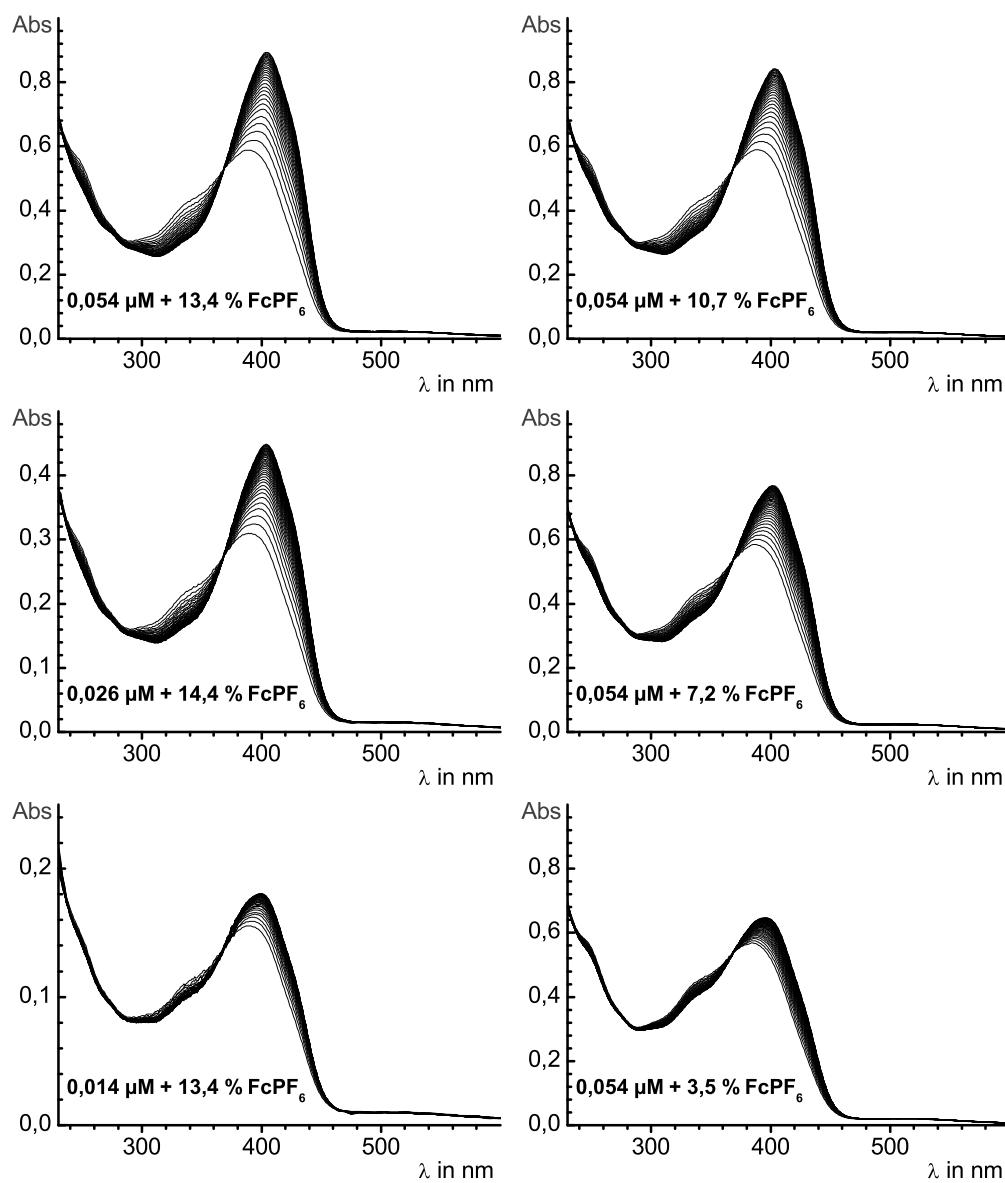


Abbildung 2.25.: Verlauf der Isomerisierung von *KS-Z*; der Zeitabstand zwischen den einzelnen Messungen beträgt $\Delta t = 14,9\text{--}16,9$ s.

wurde die Abhängigkeit von der $FcPF_6$ -Konzentration untersucht. Deutlich erkennbar ist, dass die Isomerisierung trotz der nur sehr geringen Mengen an Oxidationsmittel voranschreitet. Die maximale Änderung der Spektren wird anhand der Auftragung in Abb. 2.26 bei 416 nm beobachtet. Aufgrund der vielfältigen Abhängigkeiten und des komplexen Geflechts der Konzentrationsverhältnisse, welche sich aus den zu erwartenden Reaktionen ergeben, ist eine Bestimmung der jeweiligen Zusammensetzung der Lösung zum Zeitpunkt t unmöglich. Die Beschreibung der Kinetik und die Berechnung einer Geschwindigkeitskonstante aus einer Art integralem Zeitgesetz ist daher nicht möglich.

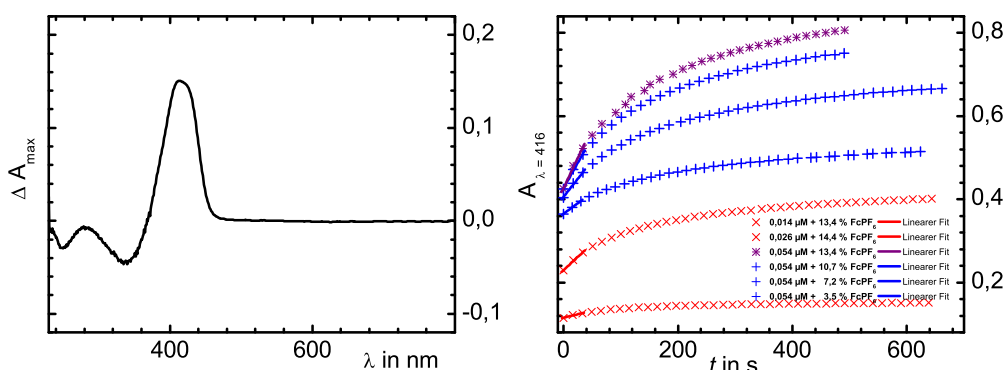


Abbildung 2.26.: Änderung der Absorption während der Isomerisierung von **KS-Z** gegen die Wellenlänge und gegen die Zeit.

Reaktionskinetiken folgen üblicherweise logarithmischen Funktionen, welche für Werte nahe Null linear angenähert werden können. Dadurch können Initialgeschwindigkeiten v_{init} erhalten werden, welche eine Interpretation der Konzentrationsabhängigkeiten möglich machen und damit Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus erlauben. Trägt man diese v_{init} -Werte gegen die Konzentrationen von **KS-Z** und $FcPF_6$ auf, so ist jeweils eine lineare Abhängigkeit sowohl von der Konzentration des Komplexes **KS-Z** als auch von der des $FcPF_6$ gegeben. Dies bestätigt allerdings nicht einen unimolekularen Mechanismus wie er für die Donor-substituierten Diphenylethene gefunden wurde. Bei der Abhängigkeit von der Konzentration an **KS-Z** werden schon geringe Abweichungen von diesem Verhalten beobachtet. Die lineare Abhängigkeit von der $FcPF_6$ -Konzentration ergibt sich eher „zufällig“, da die Konzentration des Radikalkations nicht in einer linearen Beziehung zur Konzentration des zugegebenen Ferrociniumsalzes steht. Es ergibt sich

entsprechend Gleichung (2.10) eine Abhängigkeit, welche sich in erster Näherung als Wurzelfunktion beschreiben lässt.



$$K = \frac{c_{\text{Fc}} \cdot c_{\text{c-S}^{+\cdot}}}{c_{\text{Fc}^{+\cdot}} \cdot c_{\text{c-S}}} = e^{\frac{E_{\text{c-S}}^0 - E_{\text{Fc}}^0}{R \cdot T} \cdot F} \quad (2.9)$$

$$c_{\text{Fc}} = c_{\text{c-S}^{+\cdot}} \Rightarrow c_{\text{c-S}^{+\cdot}} = \sqrt{K \cdot c_{\text{Fc}^{+\cdot}} \cdot c_{\text{c-S}}} = \sqrt{e^{\frac{E_{\text{c-S}}^0 - E_{\text{Fc}}^0}{R \cdot T} \cdot F} \cdot c_{\text{Fc}^{+\cdot}} \cdot c_{\text{c-S}}} \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} c_{\text{Fc}^{+\cdot}} &= c_{\text{Fc}^{+\cdot}}^0 - c_{\text{c-S}^{+\cdot}} \\ c_{\text{c-S}} &= c_{\text{c-S}}^0 - c_{\text{c-S}^{+\cdot}} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Zusätzlich sind die Beziehungen in Gleichung (2.11) zu berücksichtigen, weshalb die im rechten Teil der Abb. 2.27 auf der nächsten Seite dargestellte Beziehung analytisch nicht lösbar ist. Die Lösung der Gleichung ist für das Lösen derselben Gleichung notwendig. Neben der durch eine numerische Lösung erhaltenen realen Kurve^{xiv} ist zum Vergleich auch die genäherte Kurve ohne diese Korrekturen, welche sich aus Gleichung (2.11) ergeben, dargestellt. Im hier betrachteten Bereich geringer *FcPF₆*-Konzentrationen sind die Abweichungen von der Wurzelabhängigkeit gemäß der Gleichung (2.10), zumindest näherungsweise, noch gering. Dennoch wird anhand von Gleichung (2.10) deutlich, warum eine Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten nicht möglich ist. Da das exakte Oxidationspotential nicht bekannt ist (eine Kurve für $\Delta E = 125 \text{ mV}$ ist zum Vergleich ebenfalls in Abb. 2.27 auf der nächsten Seite eingezeichnet), kann weder die genaue Zusammensetzung noch die Geschwindigkeitskonstante bestimmt werden. Nur eine qualitative Auswertung ist möglich.

Wenn nun eine lineare Abhängigkeit der Initial-Geschwindigkeit von der *FcPF₆*-Konzentration beobachtet wird, liegt eigentlich eine quadratische Abhängigkeit $v_{\text{init}} = f(c_{\text{c-S}^{+\cdot}}^2)$ von der Konzentration des Radikalkations zugrunde. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist also keine unimolekulare Reaktion sondern eine bimolekulare Reaktion von zwei Radikalkationen miteinander. Das lässt sich mit keinem der beiden Reaktionsmechanismen für die Isomerisierung der Radikalkationen in Einklang bringen, da auch der bimolekulare Mechanismus nur eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration sowohl des Radikalkations als auch der neutralen Verbindung aufweist.

^{xiv} iterative Berechnung mithilfe von *Microsoft EXCEL*

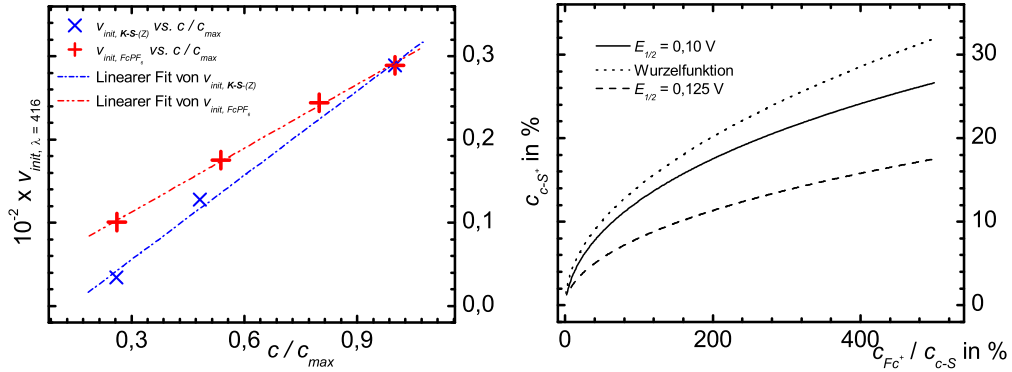
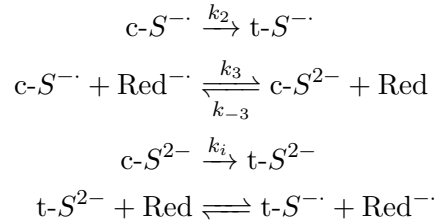


Abbildung 2.27.: Auftragung der anfänglichen Reaktionsgeschwindigkeit gegen die jeweils auf 1 skalierten Konzentrationen an FcPF_6 bzw. **KS-Z** (links). Auftragung der Konzentration des Radikalkations in Abhängigkeit von der FcPF_6 -Konzentration bei einer Halbstufenpotentialdifferenz von 100 mV und 125 mV, sowie der nicht korrigierten Wurzelfunktion für $\Delta E_{1/2} = 100 \text{ mV}$.

Eine ähnliche Abhängigkeit wurde jedoch für die elektrokatalytische Isomerisierung von Diphenylethen-Radikalanionen gefunden, welche von der Gruppe um Szwarz untersucht wurde. Sie schlugen einen Mechanismus vor, bei dem die Isomerisierung auf der Stufe des Dianions vonstatten geht.^{228–230}

Schema 2.12: Mechanismus 3 - elektrokatalytische Isomerisierung: Dianionen.



Es wurde eine geringe Neigung des Radikalanions zur Isomerisierung und eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_u von der Konzentration gemäß:

$$\begin{aligned}
 k_u &= f\left(\frac{c_{\text{c-S}^{\cdot-}}^2}{c_{\text{c-S}}^2}\right) \\
 k_u &= k_2 + k_i \cdot K_3 \frac{\frac{c_{\text{Red}^{\cdot-}}}{c_{\text{Red}}}}{1 + \frac{k_i}{k_{-3}} c_{\text{Red}}}
 \end{aligned}$$

gefunden. Dieser Mechanismus ist anwendbar, wenn die Reduktion in THF und in der Anwesenheit eines stark koordinierenden Kations stattfindet. Dadurch werden die Dianionen stabilisiert. Es werden zwei unterschiedliche isomere Dianionen beobachtet und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Isomerisierung auf der Stufe des Dianions. Ein anderer Mechanismus tritt in Kraft, wenn die Koordination von Gegenionen ausgeschlossen wird. Es wird dann nur eine dianionische Spezies beobachtet. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Konzentration des Reduktionsmittels ist linear. Dies entspricht letztendlich dem unimolekularen Mechanismus der Radikalkationen und kann in diesem Fall ausgeschlossen werden.

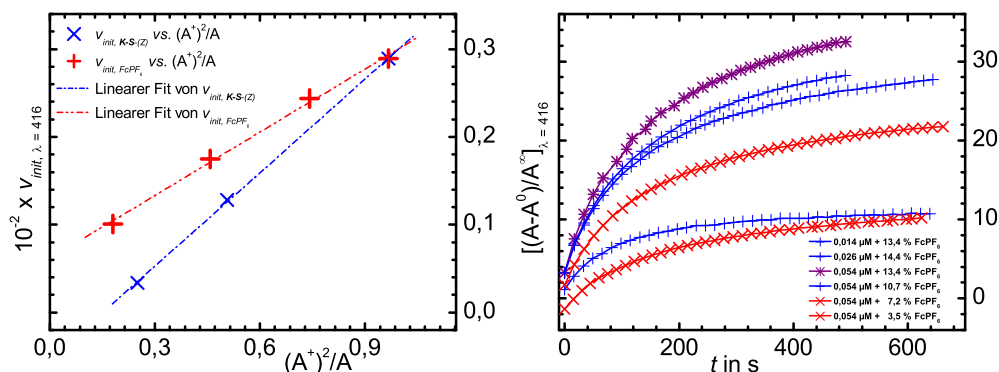
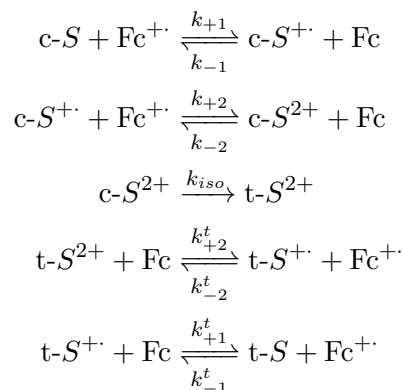


Abbildung 2.28.: Auftragung der anfänglichen Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Konzentration (für $E_{1/2} = 100$ mV) und des relativen Reaktionsverlaufs gegen die Zeit (*rechts*).

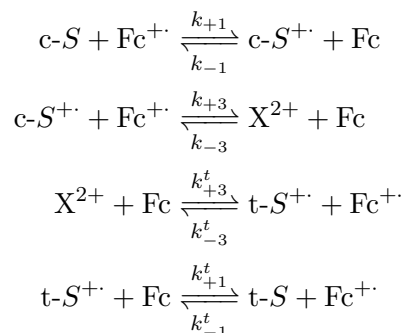
Weitere Klarheit bringt die Auftragung der Initial-Geschwindigkeit gegen unterschiedliche Konzentrationen von **KS-Z** in Lösung bei gleich bleibender Ferrocinium-Konzentration. Es wird eine lineare Abhängigkeit vom Verhältnis dieser Konzentrationen aufgefunden. Dies entspricht einer Abhängigkeit von $v_{init} = f(\frac{c_{c-s}^2}{c_{c-s}})$ und damit wiederum einem anderen Mechanismus als bei den Dianionen. Ward diskutierte jedoch zwei Mechanismen, die exakt diese Art der Konzentrationsabhängigkeit zeigen.²²⁸ Der eine Mechanismus beinhaltet eine schnelle Isomerisierung und die Bildung des Dianions, wobei aber zwei voneinander unterscheidbare isomere Dianionen existieren. Bei dem zweiten Mechanismus ist gerade diese Unterscheidbarkeit nicht mehr gegeben, es wird nur ein Dianion beobachtet, die strukturelle Änderung stellt sich gleichzeitig mit dem Elektronentransfer ein. Beide Mechanismen sind durchaus plausibel für die Isomerisierung von **KS-Z** zu **KS-E**. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass sich mit Blick auf das elektrochemische Verhalten von **KS-E** und **KS-cyclo** auch die Potentiale für die erste

und die zweite Oxidation von **KS-Z** nur geringfügig unterscheiden. Es wird also einer der beiden folgenden Mechanismen nach Schema 2.13 oder Schema 2.14 vorgeschlagen:

Schema 2.13: Mechanismus 4 - nachgelagerte Isomerisierung.



Schema 2.14: Mechanismus 5 - konzertierte Isomerisierung.



Die beiden Mechanismen unterscheiden sich lediglich in der Art des Elektronentransfers. Schema 2.13 beschreibt einen EC-Mechanismus, wobei dem Elektronentransfer eine schnelle, nachgelagerte Reaktion folgt. Schema 2.14 beschreibt eine Reaktion, bei der zusammen mit der strukturellen Änderung ein Elektronentransfer vonstatten geht. Beide Mechanismen erklären das beobachtete Verhalten und stimmen mit den Daten sehr gut überein. Eine Auftragung gemäß $v_{init} = f(\frac{c_{\text{c-S}^{+\cdot}}^2}{c_{\text{c-S}}})$ ergibt jeweils lineare Zusammenhänge mit gutem R -Werten (Abb. 2.28 auf der vorherigen Seite). Eine Aussage darüber, welcher der beiden Mechanismen zutrifft, ist anhand der hier erhaltenen Messwerte nicht möglich, und für die Interpretation des Verhaltens nicht entscheidend.

Warum Unterschiede zu den bisher in der Literatur bekannten Mechanismen bestehen, lässt sich an zwei Faktoren festmachen. Wie anhand der Raman-Verschiebung der zentralen Ethenbindung von [*KS-mono*]⁺ sehr gut zu erkennen ist (Abschnitt 2.3.2.1 auf Seite 79), wird durch den hohen Metallbeitrag zur Oxidation von ca. 39 % die Schwächung der zentralen Doppelbindung um ca. diesen Betrag verringert. Dies führt dazu, dass eine einfache Oxidation nicht mehr ausreichend ist, um die zentrale Doppelbindung effektiv zu schwächen. Die Aktivierungsbarriere der thermischen Isomerisierung ist zu hoch. Eine weitere Verlängerung der Doppelbindung erfolgt auf der Stufe des Dikations.

Eine Abschätzung dieses Effektes ermöglicht der folgende Vergleich: Im Tetraphenylethen-verbrückten Komplex *KT-tetra* erhöht sich, den quantenmechanischen Studien zufolge, die Bindungslänge der zentralen C=C-Doppelbindung bei der ersten Oxidation um 2,8 %, bei der zweiten um 6,0 %, bei der dritten um 7,4 % und bei der vierten um insgesamt 7,6 % gegenüber der neutralen Form.⁸⁶ Im Tetrakis(3-methoxyphenyl)ethen beträgt der Effekt gemäß röntgenographischer Untersuchungen an den drei beteiligten Formen 4,1 % für das Radikalkation und 9,6 % für das Dikation.²³¹ Deutlich zu erkennen ist, dass auch beim *tetra*-substituierten Komplex das Entfernen der bindenden Elektronen aus dem *HOMO* zu einer deutlichen Schwächung der zentralen C=C-Bindung führt. Auch hier hat das *HOMO* starken Ethencharakter und ist für dessen Bindung maßgeblich. Der Quotient aus prozentualem Anstieg der Bindungslänge von komplex-gebundenem zu organischem Tetraphenylethen mit 63–68 % ist vergleichbar mit dem Ligandenbeitrag zur Oxidation.

Daher ist für das Diphenylethen erst auf der Stufe des Dikations eine hinreichend starke Schwächung der Doppelbindung zu erwarten, so dass eine ausreichende Absenkung der Aktivierungsenergie erfolgt. Die Barriere zur Isomerisierung ist für den photoangeregten Zustand des (*Z*)-**1,2-St** aus spektroskopischen Messungen bekannt. Sie wird mit 1000 cm⁻¹ angegeben.^{232,233} Die Energiebarriere ist thermisch leicht durch die Schwingungsmoden des Moleküls zu überwinden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist also nicht zwingend die Isomerisierung. Auch die Bildung des Dikations kann der limitierende Schritt sein, wie im rechten Teil von Abb. 2.28 auf Seite 99 zu erkennen ist. Die Isomerisierung bleibt unvollständig. Der maximal erreichte Umsatz liegt bei ca. 30 % für die höchsten *FcPF₆*-Konzentrationen und erreicht eine Sättigung unterhalb der 100 %-Marke. Dies ist direkt auf das Komproportionierungs-Gleichgewicht und damit auf den zweiten entscheidenden Faktor für die Abwandlung des Mechanismus zurückzuführen.

$$2c\text{-}S^{+\cdot} \rightleftharpoons c\text{-}S + c\text{-}S^{2+} \quad K_C = \frac{c_{c\text{-}S^{+\cdot}}^2}{c_{c\text{-}S} \times c_{c\text{-}S^{2+}}} = e^{\frac{E_{1/2}^{+\cdot/2+} - E_{1/2}^{0/+}}{RT}} \cdot F \quad (2.12)$$

Obwohl die Komproportionierungs-Konstante K_C für **KS-Z** nicht bekannt ist, ist es naheliegend, dass sie vergleichbar mit der in den beiden Verbindungen **KS-E** und **KS-cyclo** ist. Wang Levin und Szwarc fanden für [(Z)-1,2-St]^{·-} sogar eine um ein Vielfaches höhere Neigung zur Disproportionierung als für das [(E)-1,2-St]^{·-}.²³⁰ Die Bildung des Dikations ist also über eine bimolekulare Reaktion zweier Radikalkationen begünstigt. Zumindest zu Beginn der Reaktion liegt eine gewisse Menge an [(Z)-1,2-St]²⁺ in Lösung vor. Dennoch ist die Bildung mit zunehmendem Reaktionsfortschritt insbesondere für die stark verdünnten Proben immer unwahrscheinlicher. Deshalb ist im Falle der beiden Lösungen mit der geringsten Konzentration an *FcPF*₆ bzw. **KS-Z** die Sättigungskonzentration bereits bei 10 %-igem Umsatz erreicht. Dies gilt umso mehr, da angenommen werden kann, dass **KS-Z** im Vergleich zu **KS-E** das höhere Oxidationspotential aufweist. Bei höheren Umsätzen wird dadurch die für die Isomerisierung verantwortliche, zweifach oxidierte Spezies von **KS-Z** kaum mehr gebildet.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist also die Bildung des Dikations, wie an der quadratischen Abhängigkeit der Kinetik deutlich abzulesen ist. Bei den voltammetrischen und spektroelektrochemischen Messungen, bei denen die Konzentration der Lösungen um ein Vielfaches höher ist, wird das Radikalkation jedoch direkt zu 100 % erzeugt. Dadurch verläuft die Isomerisierung vollständig und in sehr kurzer Zeit.

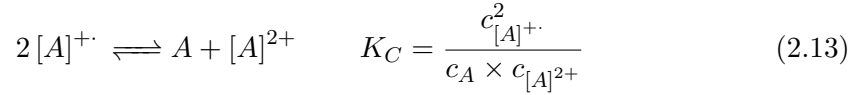
2.3.4. Nichtlineare Kurvenanpassung der Spektren der gemischtvalenten Radikalkationen

Sowohl aus den *IR*- als auch aus den *UV/Vis/NIR*-Spektren der gemischtvalenten Radikalkationen lassen sich Informationen über das Ausmaß der Kopplung der beiden Redoxzentren gewinnen. Dazu müssen die Spektren jeweils mithilfe von nichtlinearen Kurvenanpassungen in einzelne Gaußkurven zerlegt werden. Aus diesen lassen sich dann Parameter ermitteln, anhand derer sich die Stärke der Kopplung direkt ablesen und durch den Vergleich mit literaturbekannten, vergleichbaren Verbindungen einordnen lässt.

2.3.4.1. *IR*-Spektroelektrochemie

Aufgrund der niedrigen Aufspaltung der Halbstufenpotentiale der beiden Verbindungen **KS-E** und **KS-cyclo** kann die einfach oxidierte Spezies nicht in Reinform erhalten

werden. In Lösung disproportioniert sie in die neutrale und die zweifach oxidierte Form gemäß der Gleichung:



In einer spektroelektrochemischen Zelle verschiebt sich das Konzentrationsverhältnis in Abhängigkeit von der angelegten Spannung nach der Nernst-Gleichung:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c^{ox}}{c^{red}} \Rightarrow \frac{c_{[A]^{+\cdot}}}{c_A} = e^{\frac{E - E_{1/2}}{RT} \cdot nF} \quad (2.14)$$

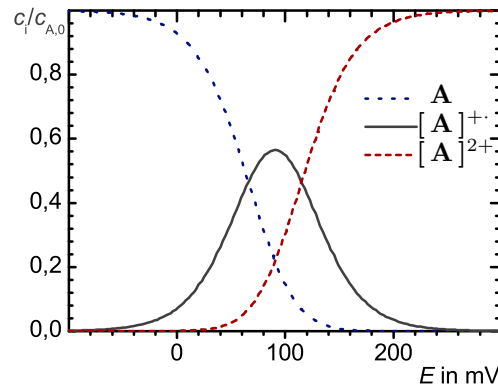


Abbildung 2.29.: Konzentrationsprofil für eine Oxidation von **KS-E** ($E_{1/2}^{0/+} = 66$ mV und $E_{1/2}^{+ \cdot / 2+} = 115$ mV) in Abhängigkeit vom angelegten Potential E .

Eine Auftragung der daraus und unter Annahme einer konstanten Gesamtkonzentration ($c_A^0 = c_A + c_{[A]^{+\cdot}} + c_{[A]^{2+}}$) ermittelten Konzentrationsverhältnisse erlaubt die Bestimmung der maximalen Konzentration der einfach oxidierten Spezies (Abb. 2.29). Dies ist auch gleichzeitig der einzige Punkt im Verlauf der Elektrolyse, an dem die Bestimmung der partiellen Konzentrationen aller drei Redox-Formen und ihre Zuordnung zu den Spektren möglich ist, da die Konzentration von neutraler und zweifach oxidierte Spezies hier einander äquivalent sind. Gleichung (2.13) und Gleichung (2.14) behalten aufgrund der Größe der Platinnetz-Elektrode und ihrer Platzierung im Strahlengang des Spektrometers weitestgehend ihre Gültigkeit. Auch während der spektroelektrochemischen Messung wird, abhängig von der Größe der Halbstufenpotentialaufspaltung, nur ein Zustand maximaler Anreicherung der einfach oxidierten Spezies erreicht, was die Ermittlung der Peakmaxima erschwert. Werden nur sehr kleine Verschiebungen

der Carbonylbanden beobachtet, ist es aufgrund der Überlagerung von z.B. neutraler und einfach oxidierten Spezies schwierig, die exakte Bandenposition zu ermitteln. Dies erfordert eine nichtlineare Kurvenanpassung (*NLCF*) mit mehreren Gaußfunktionen.

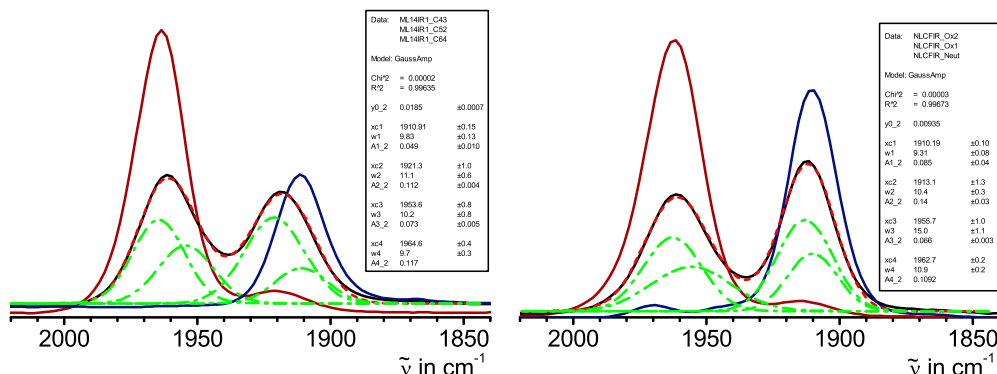


Abbildung 2.30.: Nichtlineare Kurvenanpassung der *IR*-Spektren der Radikalkationen von **KS-E** (*links*) und **KS-mono** (*rechts*); experimentell gemessene Spektren sind durch durchgezogene Linien dargestellt, berechnet durch gestrichelte Linien; zur Verbesserung der Übersichtlichkeit sind nur die gaußförmigen Anteile der Radikalkationen dargestellt.

Die *NLCF* der *IR*-spektroelektrochemischen Untersuchungen wurde unter Zuhilfenahme der partiellen Konzentrationen am Punkt der maximalen Anreicherung der einfach oxidierten Spezies vorgenommen, da diese hier wegen der Äquivalenz der Konzentrationen von Dikation und Neutralverbindung bekannt sind. Bei hinreichend langsamem Potentialvorschub, welcher eine Äquilibrierung der Lösung zwischen den Messungen erlaubt, lässt sich dieser Zustand in den Spektren eindeutig identifizieren. Die Äquivalenz der Konzentrationen von neutraler und zweifach oxidierten Spezies erlaubt es, Peaks mit einer auf $c_A = c_{[A]^{2+}} = \frac{100 - c_{[A]^+}}{2}$ verringerten Intensität vom Gesamtspektrum zu subtrahieren. Das resultierende Spektrum entspricht der reinen, einfach oxidierten Spezies. Zusätzlich verkompliziert wird die Situation dadurch, dass sich aufgrund der Zellengeometrie keine vollständige Oxidation zur zweifach oxidierten Form erreichen lässt. Bleibt dies aufgrund des Komproportionierungs-Gleichgewichts für das Erreichen der maximalen Konzentration an einfach oxidierten Spezies während der Messung zwar ohne Konsequenz, so stellt es für die Bestimmung der Intensität am Peakmaximum der zweifach oxidierten Form jedoch ein beträchtliches Problem dar. Dieser Wert ist zur Bestimmung des Anteils an zweifach oxidierten Form am Punkt maximaler Konzentration des Radikalkations essentiell. Um dieses Problem zu umgehen, wird bei der *NLCF* iterativ vorgegangen. Die drei Spektren von neutraler, einfach und zweifach

oxidierten Form werden gleichzeitig und unter Einbeziehung des Komproportionierungs-Gleichgewichts durchgeführt. Die Peakhöhen der ersten, groben Anpassungen werden verwendet, um ein Verhältnis der beiden Peakhöhen der einfach oxidierten Form zu bestimmen. Dieses wird für die Anpassung des Spektrums der zweifach oxidierten Form als gegeben angenommen. Zusätzlich werden die aus der vorangegangenen Anpassung erhaltenden Peakhöhen um den Prozentsatz $\frac{100-c_{[A]^{+}}}{2}$ verringert, und dieser Prozentsatz wird ebenfalls festgehalten. Die neu erhaltenen Werte werden dann wieder verwendet bis der gesamte Fit konvergiert. Als spezielles Kriterium für die Konvergenz gilt das Verhältnis der beiden Banden der einfach oxidierten Form. Wenn dieses in den Spektren von einfach und zweifach oxidierten Spezies übereinstimmt, ist der Fit konvergiert. Die so erhaltenen Werte (Abb. 2.30 auf der vorherigen Seite) sind in Tab. 2.27 auf der nächsten Seite den direkt abgelesenen, experimentellen Bandenpositionen gegenübergestellt. Die Unterschiede betragen insbesondere bei der höher-energetischen ν_{CO} -Bande des Radikalkations $6-8\text{ cm}^{-1}$.

Aus diesen Daten kann ein Parameter $\Delta\rho$ errechnet werden, welcher eine direkte Abschätzung der elektronischen Kopplung zwischen den beiden Redoxzentren erlaubt. Dieser wurde von Atwood und Geiger definiert und errechnet sich nach:²³⁴

$$\begin{aligned}\Delta\rho &= \frac{(\tilde{\nu}'_{ox} - \tilde{\nu}_{meas(ox)}) + (\tilde{\nu}_{meas(red)} - \tilde{\nu}'_{red})}{2 \times (\tilde{\nu}'_{ox} - \tilde{\nu}'_{ox})} \\ &= \frac{\Delta\tilde{\nu}_{ox} + \Delta\tilde{\nu}_{red}}{2 \times (\tilde{\nu}'_{ox} - \tilde{\nu}'_{ox})}\end{aligned}\quad (2.15)$$

Die Bedeutung der einzelnen Parameter erschließt sich aus der folgenden Abbildung:

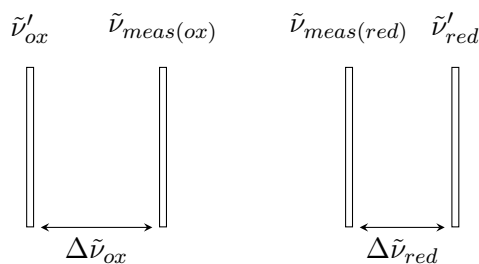


Abbildung 2.31.: Definition des $\Delta\rho$ -Parameters nach Atwood und Geiger.²³⁴

Für *Klasse III*-Verbindungen erhält man nach dieser Gleichung einen $\Delta\rho$ -Wert von 0,5 da nur eine Bande für die gemischtvalente Spezies beobachtet wird. *Klasse II*-Verbindungen weisen $\Delta\rho$ -Werte zwischen 0,5 und 0 auf. Die beiden hier untersuchten

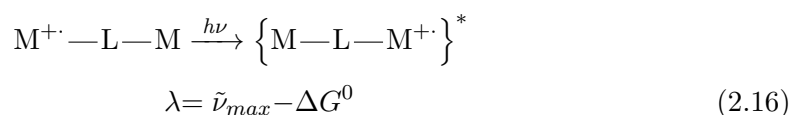
Verbindungen lassen sich anhand ihrer beiden $\Delta\rho$ -Parameter von 0,19 ($[KS-E]^{+ \cdot}$) und 0,09 ($[KS-E]^{+ \cdot}$) direkt in die *Klasse II* nach der Robin-Day-Klassifizierung einordnen. ***KS-E*** zeigt eine mehr als doppelt so große Kopplung der beiden Redoxzentren wie ***KS-cyclo***.

Tabelle 2.27.: Durch *NLCF* ermittelte Werte der CO-Bandenverschiebung.

	IR-Spektroelektrochemie						$\Delta\nu_{CO}$	$\Delta\rho$
	ν_{CO}			NLCF ν_{CO}				
	A	[A] ^{+·}	[A] ²⁺	A	[A] ^{+·}	[A] ²⁺		
<i>KS-E</i>	1911	1919		1911	1921		10	
		1962	1964		1954	1964	11	0,19
<i>KS-cyclo</i>	1910	1911		1910	1913		3	
		1962	1963		1956	1963	7	0,09

2.3.4.2. UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie

Die Bestimmung der elektronischen Kopplung wird zumeist aus den *UV/Vis/NIR*-spektroskopischen Daten vorgenommen. Für gemischtvalente Verbindungen werden typische Banden im *Vis/NIR* gefunden, welche als „Inter-Valenz-Charge-Transfer“-Banden (*IVCT*) bezeichnet werden, da sie dem Transfer einer Elementarladung zwischen den beiden Redoxzentren entsprechen. Im Falle starker elektronischer Wechselwirkung, wenn die Ladung gleichmäßig und vollständig über beide Redoxzentren delokalisiert ist, wird keine Netto-Ladungsdichte übertragen. Dann spricht man von „Charge-Resonanz“-Banden (CR). Der Reorganisations-Parameter λ entspricht der Differenz der freien Energie zwischen dem Ausgangszustand des Ladungstransfers (also dem elektronischen Grundzustand) und seinem Endzustand, dem angeregten Zustand, in der Geometrie des Anfangszustandes:



$$\lambda = \lambda_0 + \sum \lambda_i \quad (2.17)$$

Hier bezeichnet ΔG^0 die Differenz der freien Energie zwischen den beiden Redoxzentren, welche im Falle symmetrischer, gemischtvalenter Verbindungen gleich Null ist.

Damit entspricht λ der Energie des Absorptionsmaximums der *IVCT*-Bande $\tilde{\nu}_{max}$ und wird daher auch bisweilen mit E_{op} gleichgesetzt.

Aufgrund dieser geringen Anregungsenergie sind die *IVCT*-Banden üblicherweise die langwelligsten Banden im Absorptionsspektrum einer gemischtvalenten Verbindung. Es können jedoch auch andere, niederenergetische Banden wie Radikalbanden des Brückenliganden oder *d*–*d*-Banden der als Redoxzentren eingesetzten Übergangsmetalle im gleichen Spektralbereich beobachtet werden. Diese können die *IVCT*-Bande überlagern, verdecken oder auch versehentlich als solche interpretiert werden. Selbst beim Creutz-Taube-Ion, der prototypischen Verbindung für gemischtvalente Verbindungen, war es lange Zeit nicht möglich, alle Befunde zu einem schlüssigen Bild zusammenzuführen. Mehrere Banden wurden als mögliche *IVCT*-Banden diskutiert. Im Jahr 1989 (20 Jahre nach der Entdeckung des Creutz-Taube-Ions) konnte von Best *et al.* durch Messungen in einem erweiterten *IR*-spektroskopischen Fenster eine weitere Absorptionsbande bei 2000 cm^{-1} identifiziert werden, bei der es sich tatsächlich um die *IVCT*-Bande handelt.²³⁵ Um derartige Verwechslungen und Fehlinterpretationen zu vermeiden, welche oft selbst nach ihrer Widerlegung über Jahre hinaus weiter diskutiert werden,^{236,237} sind detaillierte Kenntnisse über die spektroskopischen Eigenschaften der zu untersuchenden Verbindung notwendig. Es müssen insbesondere zwei Kriterien bei der Identifizierung der *IVCT*-Banden erfüllt werden. Zum einen wird die Bande nur für die gemischtvalente einfach oxidierte/reduzierte Form beobachtet. Bei der weiteren Oxidation/Reduktion zum Dianion/Dikation verschwindet sie wieder. Auf diese Weise können sie von *d*–*d*-Banden unterschieden werden, welche naturgemäß auch bei der zweifach oxidierten/reduzierten Form auftreten. Zum anderen wird bei der Wellenlänge der *IVCT*-Bande keine Absorption für eine Verbindung beobachtet, bei der die sie verursachende elektronische Kopplung ausgeschlossen ist, welche aber ansonsten die gleichen spektroskopischen Charakteristika aufweist. Dies ist näherungsweise bei einem System gegeben, welches einen dem Brückenliganden ähnlichen Liganden bzw. Substituenten aufweist wie die zu untersuchende Verbindung, aber nur *eine* redox-aktive Einheit besitzt. Diese Bedingungen sind zumeist nur schwer zu erfüllen, da ein Substituent durch induktive Effekte Verschiebungen der Bandenmaxima verursacht.

Um die *IVCT*-Banden der Verbindungen $[\mathbf{KS-E}]^{+}$ und $[\mathbf{KS-cyclo}]^{+}$ auszuwerten, müssen zunächst die Spektren der reinen Radikalkationen ermittelt werden. Wie bei den *IR*-spektroskopischen Messungen, werden diese allerdings zu keinem Zeitpunkt in Reinform beobachtet. Im Gegensatz zur *IR*-spektroskopischen Messung, verläuft bei der *UV/Vis/NIR-SEC* auch die zweite Oxidation vollständig. Dies ist auf die niedrigeren Kon-

zentrationen des Analyten in der Messzelle sowie auf ihre unterschiedliche Platzierung im Strahlengang des Spektralphotometers zurückzuführen. Das Spektrum der reinen, zweifach oxidierten Form ist also bestimmbar, wodurch sich eine iterative Anpassung wie bei den *IR-SEC*-Messungen erübrigt. Bei **KS-E** können durch Einführen von Randbedingungen bei der *NLCF* des Radikalkations die Flächen der einzelnen Gaußfunktionen in eine den Spektren der reinen neutralen bzw. dikationischen Spezies entsprechende Relation gesetzt werden. Dadurch ist es möglich, die Konzentration des Komplexes und seines Dikations während der *NLCF*-Prozedur zu variieren, und gleichzeitig die spektroskopischen Signaturen des Radikalkations mit beliebig vielen Gaußfunktionen anzupassen. Da das *UV/Vis/NIR*-Spektralphotometer im *IR*-Bereich oberhalb von ca. 2000 nm (5000 cm^{-1}) nur eine relativ geringe Empfindlichkeit aufweist, die langwelligen Banden sich jedoch bis in den *IR*-Bereich erstrecken, muss das Spektrum unterhalb von 5000 cm^{-1} aus den Daten der *IR-SEC* ergänzt werden. Das *FT-IR*-Spektrometer hat eine gute Empfindlichkeit auch bei $6000\text{--}7000\text{ cm}^{-1}$, so dass ein ausreichend großer Überlappungsbereich besteht, um eine korrekte Skalierung der *IR*-Spektren zu gewährleisten. Die Resultate dieser Kurvenanpassung für die (*E*)-Verbindungen sind in Abb. 2.32 dargestellt.

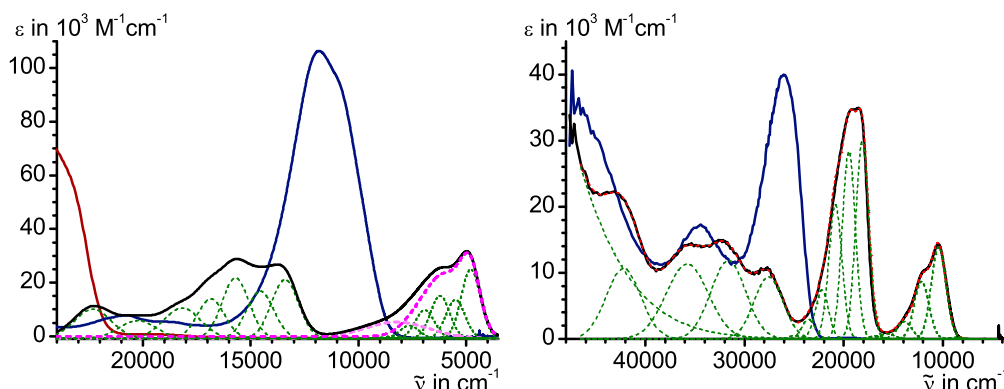


Abbildung 2.32.: Nichtlineare Kurvenanpassung der *UV/Vis/NIR*-Spektren der Radikalkationen von **KS-E** (links) und **KS-mono** (rechts); Neutralverbindung (rot), Radikalkation (schwarz) und Dikation (blau); zur Verbesserung der Übersichtlichkeit sind nur die gaußförmigen Anteile der Radikalkationen (grün gestrichelt) dargestellt; die zwei Banden der A-Bande in [**KS-E**] $^{+}$ sind (in magenta) hervorgehoben.

Die Spektren der einfach oxidierten Form wurden dabei mithilfe der Konzentrationsverhältnisse aus dem Komproportionierungs-Gleichgewicht auf 100 % skaliert, so dass die fettschwarz dargestellten Kurven die Spektren der reinen Radikalkationen wiedergeben. Zum Vergleich ist auch das Spektrum der zugehörigen mononuklearen

Vergleichsverbindung **KS-mono** gegenübergestellt, um die Identifizierung der *IVCT*-Bande zu ermöglichen. Die langwelligste Bande bei 4960 cm^{-1} von **KS-E** hat keine direkte Entsprechung im Spektrum von **KS-mono**. Allerdings wird eine Bande mit sehr ähnlicher Gestalt bei 10500 cm^{-1} beobachtet. Vergleicht man die Differenz zwischen den Energien der A-Bande von **KS-mono** und **KS-E** von ca. 5500 cm^{-1} mit der Differenz, von $\approx 5000\text{ cm}^{-1}$ welche bei den B-Banden beobachtet wird,^{xv} so ist eine sehr gute Entsprechung feststellbar. Die schon früher getroffene Zuordnung (Abschnitt 2.3.2.2 auf Seite 86) der Bande bei 4960 cm^{-1} zu einer $\pi-\pi^*$ -Radikalbande scheint also durchaus gerechtfertigt. Der starke bathochrome Shift von $\approx 5500\text{ cm}^{-1}$ gegenüber **KS-E** wird durch den starken Donorcharakter des zweiten Rutheniumvinyl-Substituenten an der 4'-Position verursacht.

Dies würde auch die beobachtete Struktur der Bande erklären, da organisch zentrierte aromatische Radikale zumeist ausgeprägte Schwingungsstrukturen aufweisen. Allerdings weisen auch *IVCT*-Banden vibronische Kopplungen auf. Diese sind sogar notwendig, da die *IVCT*-Bande aufgrund des Paritätsverbots ansonsten eine Oszillatorstärke von Null besitzt. Daher konnten vergleichbare Schwingungsprogressionen der *IVCT*-Bande für eine Vielzahl organischer, gemischtvalenter Verbindungen mit z.B. NO_2 -, NR_2 -, 3-Keto-9-azabicyclo[3.3.0]non-9-yl-, 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborin- und 2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl-Redoxzentren nachgewiesen werden.^{238–242} Risko *et al.* gehen sogar so weit, eine Schwingungsstruktur der *IVCT*-Bande als Kriterium für *Klasse III*-Verhalten zu postulieren.²⁴³ Allerdings ist bei der *NLCF*-Prozedur für das Radikalkation von **KS-E** die Einbeziehung einer weiteren gaußförmigen Bande bei 8230 cm^{-1} erforderlich, um zu einem befriedigenden Ergebnis und zu einer vollständigen Beschreibung der Bandenform zu gelangen. Diese Bande hat keinerlei Entsprechung im Spektrum der oxidierten Form des Einkernkomplexes $[\text{KS-mono}]^{+}$ und erfüllt daher alle anderen Kriterien einer *IVCT*-Bande.

Bei der Verbindung **KS-cyclo** ist es ebenfalls notwendig, die beiden spektroelektrochemischen Messungen gemeinsam zu betrachten. Die mit dem *UV/Vis/NIR*-Spektrometer gemessenen Spektren (Abb. 2.22 auf Seite 87) weisen im Bereich unterhalb von 10000 cm^{-1} nur eine Bande auf. Die *IR*-Messungen zeigen jedoch eindeutig ein Zweibandemuster. Nach Zusammensetzen der *IR*- und *UV/Vis*-Messkurven erhält man die in Abb. 2.33 auf der nächsten Seite dargestellten Spektren. Aufgrund der nur geringen Intensität der Absorptionsbanden der einfach oxidierten Spezies verglichen mit

^{xv}Die Werte von $\tilde{\nu}_{max} = 18500\text{ cm}^{-1}$ ($[\text{KS-mono}]^{+}$) und $\tilde{\nu}_{max} = 13400\text{ cm}^{-1}$ ($[\text{KS-E}]^{+}$) wurden durch *NLCF* ermittelt.

denen des Dikations und der Neutralverbindung, ergeben sich gewisse Unsicherheiten bei der *NLCF*-Prozedur. Die Konzentrationen von Dikation und Neutralverbindung sind nur schwer ermittelbar wenn nicht ein ungefähres Spektrum des Radikalkations bekannt ist. Damit ist auch die Positionierung der Bandenmaxima unsicher. Unter Zugrundelegung des Komproportionierungs-Gleichgewichts und der Annahme, dass das abgebildete Spektrum den Zustand maximaler Anreicherung des Radikalkations wiedergibt, kann ein Spektrum des Radikalkations errechnet werden. Nach Subtraktion der jeweils mit dem Faktor 0,25 gewichteten Spektren von Neutralverbindung und Dikation vom Spektrum bei der maximalen Konzentration der einfach oxidierten Spezies erhält man das linke Spektrum in Abb. 2.33. Hier sind schon die generellen Charakteristika des Radikalkations erkennbar. Diese werden für einen vollständigen Fit mit variabler Konzentration an Neutralverbindung und Dikation und über den gesamten Spektralbereich eingesetzt (also inklusive *IR*; Abb. 2.33 *rechts*).

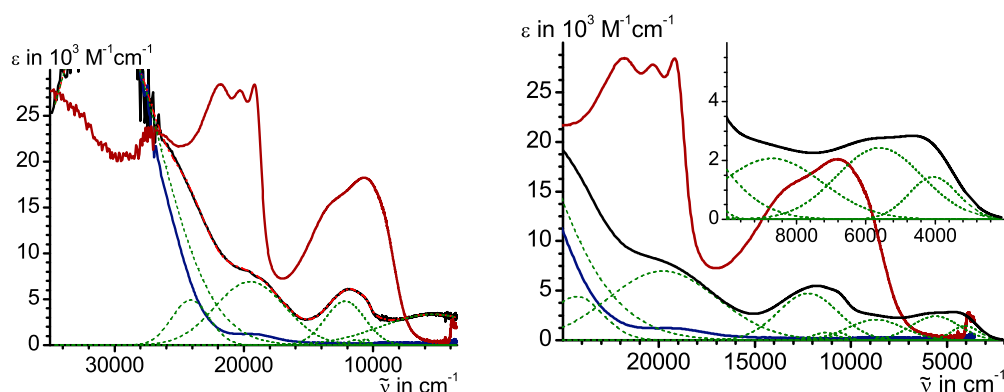


Abbildung 2.33.: Nichtlineare Kurvenanpassung der *UV/Vis/NIR*-Spektren (*links*) und der zusammengesetzten *UV/Vis/NIR/IR*-Spektren (*rechts*) des Radikalkations von ***KS-cyclo***; Neutralverbindung (blau), Radikalkation (schwarz) und Dikation (rot); zur Verbesserung der Übersichtlichkeit sind nur die gaußförmigen Anteile der Radikalkationen (grün gestrichelt) dargestellt.

Auch bei ***KS-cyclo*** stellt sich die Frage, ob eine der beiden Banden einem *IVCT*-Übergang zugeordnet werden kann. Eine Zuordnung durch den Vergleich mit dem Radikalkation des (*Z*)-1,2-Diethyl-1',2'-diphenylethens von Suzuki *et al.*,¹²⁵ welches anhand des Torsionswinkels zu ***KS-cyclo*** vergleichbar ist, ist nicht möglich. Suzuki beobachtet einen Blauhift der A-Bande um 1600 cm^{-1} und der B-Bande um 600 cm^{-1} gegenüber dem Radikalkation von (*E*)-1,2-*St*. Bei ***KS-cyclo*** werden jedoch Banden beobachtet, welche jeweils geringfügig rot gegenüber dem (*E*)-Isomer verschoben sind. Da jedoch auch beim Dikation von ***KS-cyclo*** eine Bande beobachtet wurde, welche

gegenüber dem Dikation von **KS-E** um 900 cm^{-1} rotverschoben ist, scheint eine ähnliche Zuordnung der Banden wie bei **KS-E** gerechtfertigt. Der Bande bei 5600 cm^{-1} wird daher vorerst *IVCT*-Charakter zugeordnet, während jene bei 4050 cm^{-1} und 8700 cm^{-1} jeweils $\pi-\pi^*$ -Charakter aufweisen. Die so erhaltenen drei langwelligsten Banden sind in Tab. 2.28 auf Seite 113 zusammengefasst.

Die Bestimmung des Ausmaßes an elektronischer Wechselwirkung über einen Brückenliganden durch eine Analyse der *IVCT*-Banden gelingt mithilfe der Marcus-Hush-Theorie für den Elektronentransfer zwischen zwei gleichartigen Zentren. Mithilfe der Hush-Gleichung:²⁴⁴

$$H_{ab} = 2,06 \times 10^{-2} \frac{(\epsilon_{max} \times \tilde{\nu}_{max} \times \Delta\tilde{\nu}_{1/2})^{1/2}}{r_{ab}} \quad (2.18)$$

$$H_{ab} = V_H = \frac{|\mu_{12}| \times \tilde{\nu}_{max}}{e \times r_{ab}} \quad (2.19)$$

$$\mu_{12} = 0,09584 \times \sqrt{\frac{\int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_{max}}} \quad (2.20)$$

kann das Matrixelement der elektronischen Kopplung H_{ab} in Abhängigkeit von $\tilde{\nu}_{max}$, der Halbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ (\equiv der vollen Breite auf halber Höhe des Bandenmaximums), dem Extinktionskoeffizienten am Bandenmaximum ϵ_{max} und dem Ladungstransferabstand r_{ab} bestimmt werden.^{xvi} Für eine Verbindung der *Klasse I* nach der Robin-Day-Klassifizierung, die keine Wechselwirkung zwischen den beiden Redoxzentren aufweist, oder deren intramolekularer Ladungstransfer symmetrie- oder spinverboten ist ($\epsilon_{max} \approx 0$) gilt $H_{ab} \approx 0$.³⁶ Es wird dann keine *IVCT*-Bande beobachtet. Im entgegengesetzten Fall von starker elektronischer Kopplung einer *Klasse III*-Verbindungen gilt $2H_{ab}/\lambda > 1$ und es werden relativ scharfe Banden der Halbwertsbreite:

$$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{III} = -(2H_{ab} - \lambda) + [(2H_{ab} - \lambda)^2 + 4 \ln(2)\lambda RT]^{1/2} \quad (2.21)$$

erhalten. Ein typisches Merkmal dieser Banden ist, dass weder ihre Halbwertsbreite noch das Absorptionsmaximum von der Art und Polarität des Lösungsmittels abhängig sind, da bei der Anregung keine Ladungsdichte transferiert wird. Das Absorptionsmaxi-

^{xvi}Eine bisweilen verwendete, alternative Berechnungsweise mithilfe des Übergangsdipolmoments μ_{12} ist in Gleichung (2.19) dargestellt. Das Übergangsdipolmoment μ_{12} wird durch Integration der Fläche der *IVCT*-Bande bestimmt.²⁴⁵ Bisweilen wird auch der Parameter V_H verwendet, welcher identisch zu H_{ab} ist.

mum korreliert direkt mit dem Kopplungsparameter ($\tilde{\nu}_{max} = 2H_{ab}$). Dieses Verhalten ändert sich jedoch abrupt beim Übergang zur *Klasse II*, da selbst bei einem geringen Ladungstransfer die Banden eindeutigen CT-Charakter haben. Der Kopplungsparameter liegt dann im Bereich $0 < 2H_{ab}/\lambda < 1$. Die theoretische Halbwertsbreite wird abhängig vom Lösungsmittel und berechnet sich nach:

$$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^0 = \sqrt{16RT \ln(2)\lambda} \approx \Delta\tilde{\nu}_{1/2}^H \quad (2.22)$$

Im *Klasse II*-Regime wird sogenannte zeitabhängige Delokalisation der Ladung der gemischtvalenten Verbindung beobachtet, da der Ladungstransfer zwischen den zwei Redoxzentren eine gewisse Elektronentransfargeschwindigkeit k_{ET} aufweist.

$$k_{ET} = A \times e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} = A \times e^{-\frac{(\lambda - 2H_{ab})^2}{4\lambda RT}} \begin{cases} A = \frac{2H_{ab}^2}{h} \left(\frac{\pi^3}{\lambda RT} \right)^{1/2} & \text{für } H_{ab} < 10\text{cm}^{-1} \\ A = \tilde{\nu}_n & \text{für } H_{ab} > 200\text{cm}^{-1} \end{cases} \quad (2.23)$$

Für schwach gekoppelte Systeme mit einem nicht-adiabatischen Elektronentransfer (ET) entspricht A einer sogenannten „Hopping“-Frequenz. Bei stärker wechselwirkenden Systemen mit einem adiabatischen ET wird A durch die Frequenz einer den Ladungstransfer vermittelnden Molekülschwingung $\tilde{\nu}_n$ bestimmt.⁴⁰ Eine entscheidende Rolle bei der Zeitabhängigkeit spielen die verschiedenen Beiträge der Reorganisationsenergie λ (Gleichung (2.16) auf Seite 106), welche daher auch in zwei Kategorien eingeteilt werden. Die langsameren „outer-sphere“-Effekte λ_0 gehen auf die Anpassung der Lösungsumgebung an die veränderte Ladungsverteilung im Molekül zurück und haben üblicherweise eine Frequenz von ca. $10^{11} - 10^{12} \text{ s}^{-1}$.⁴⁰ Die Relaxation der Molekülgeometrie entlang von Molekülschwingungen, welche mit dem *IVCT* gekoppelt sind, haben eine Zeitskala von ca. $10^{13} - 10^{14} \text{ s}^{-1}$ und werden als „inner-sphere“-Effekte bezeichnet. Findet der Elektronentransfer auf einer Zeitskala von $k_{ET} \approx 10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$ statt, dies entspricht einem Kopplungsparameter $1 \geq 2H_{ab}/\lambda \geq [1 - (4RT/\lambda)^{1/2}]$, können gleichzeitig *Klasse II*- und *Klasse III*-Eigenschaften vorgefunden werden.²³⁶ Die Aktivierungsenergie für einen thermischen Elektronentransfer ist dann $< RT$, so dass Moleküle auch im Übergangszustand des thermischen Elektronentransfers vorliegen, welcher die Charakteristiken einer *Klasse III*-Verbindung aufweist. Experimentelle Beispiele welche diesen Mechanismus belegen, wurden von der Gruppe um Kubiak gefunden.²⁴⁶ Zeitab-

hängige Delokalisation trifft aber insbesondere auch auf die unterschiedlichen Grade an Kopplung zu, welche mit unterschiedlichen Messmethoden erhalten werden. Je nachdem wie schnell die der Messmethode inhärente Zeitskala ist, erscheint eine gemischtvalente Verbindung entweder (partiell) lokalisiert (*Klasse II*) oder delokalisiert (*Klasse III*). So erscheinen gemischtvalente Verbindungen z.B. auf der langsamen *ESR*-Zeitskala (10^8 s^{-1}) oftmals völlig delokalisiert, obwohl sowohl *UV/Vis/NIR*- als auch *IR*-Spektroskopie mit ihrer schnelleren Zeitskala von 10^{15} s^{-1} bzw. 10^{12} s^{-1} ein hohes Maß an Lokalisation der Ladung zeigen.

Tabelle 2.28.: Hush-Bandenanalyse der langwelligen *Vis/NIR*-Banden der *in situ* generierten Radikalkationen in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $r_{ab} = 12,4 \text{ \AA}$; Werte von (*E*)-**St-A**₂ sind Lit.:⁸² entnommen; $\tilde{\nu}_{max}$, $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ und H_{ab} in cm^{-1} ; ϵ_{max} in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; μ_{eg} in Debye; ^a: Aus μ_{ge} berechnet.

	Absorptionsbande					Kopplungsparameter				
	$\tilde{\nu}_{max}$	ϵ_{max}	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$		μ_{ge}	Γ	H_{ab}		α	
			exp	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^0$			[^a]		[^a]	
KS-E	4960	31100	2670	3380	12,2	0,212	1070	1020	0,216	0,205
	8230	6130	3570	4350	5,10	0,179	710	700	0,086	0,086
KS-cyclo	4050	1440	1650	3050	2,40	0,459	160		0,039	
	5600	2420	2900	3590	3,50	0,192	330		0,059	
(<i>E</i>)- St-A ₂	6280		2900	3810	13,5	0,293		1400		0,223

Die nach der Marcus-Hush-Theorie errechneten Werte für die Radikalkationen von **KS-E** und **KS-cyclo** sind in Tab. 2.28 zusammengefasst. Bei der Berechnung der Werte wurde ein Ladungstransfer-Abstand von $12,4 \text{ \AA}$ verwendet. Dies entspricht dem geometrischen Abstand der Vinyl- C_β -Atome des (*E*)-Isomers. Auch für das als (*Z*)-Isomer fungierende [**KS-cyclo**]⁺ wurde der gleiche r_{ab} -Wert verwendet. Beim Vergleich der Kommunikation über nahe verwandte, unterschiedlich verbrückte Verbindungen wird oft nur die Anzahl der, die beiden Redoxzentren verbrückenden, Bindungen herangezogen.^{245,247} Es werden zumeist gute Korrelationen gefunden, diese Näherung ist also mehr als gerechtfertigt für den Vergleich der Kommunikation zweier gleichartiger Moleküle die sich praktisch nur hinsichtlich der Doppelbindungsgeometrie voneinander unterscheiden. Beim Vergleich verschiedener Brückenliganden oder Redoxzentren untereinander stellt oft gerade der unbekannte Wert für den Ladungstransfer-Abstand r_{ab} das größte Problem bei der Analyse der *IVCT*-Bande dar. Aufgrund des hohen Anteils des Brückenliganden an der Oxidation lässt er sich hier nicht am geometrischen Abstand der beiden Metallatome festmachen. Die einzige Möglichkeit zur direkten Bestimmung von r_{ab} bietet

die höchst aufwendige Stark-Spektroskopie.²⁴⁸ Unter Umgehung der Notwendigkeit zur direkten Bestimmung von r_{ab} , wurde von Santi *et al.* eine Bandenanalyse und Bestimmung der Kopplung anhand der Asymmetrie der *IVCT*-Bande erörtert.²⁴⁹ Entlang der theoretischen Grundlagen von Brunshwig, Creutz und Sutin („BCS-Modell“), diskutiert er mithilfe des Parameters Γ die elektronische Kopplung zweier Redoxzentren. Für stark gekoppelte Redoxzentren im Grenzbereich zwischen *Klasse II* und *Klasse III* gemischtvalenter Verbindungen wird ein niederenergetischer „cut-off“ der *IVCT*-Bande beobachtet.^{245,250,251} Dieser führt dazu, dass für derartige Verbindungen eine niedrigere Halbwertsbreite als die theoretische beobachtete wird. Aus dem Quotienten dieser beiden Werte lässt sich ein Wert Γ errechnen, der ein Maß für die Stärke der Kommunikation ist.²⁴⁹

$$\Gamma = 1 - \theta = 1 - \frac{(\Delta\tilde{\nu}_{1/2})_{obsd}}{(\Delta\tilde{\nu}_{1/2})_{calcd}} \quad (2.24)$$

Für die oben als *IVCT*-Übergänge identifizierten Banden bei $\tilde{\nu}_{max} = 8230 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{max} = 5600 \text{ cm}^{-1}$ werden bei beiden Verbindungen relativ hohe Γ -Werte erhalten. Es besteht eine deutliche Diskrepanz dieser Werte zu den α -Werten.

$$\alpha = \frac{H_{ab}}{\tilde{\nu}_{max}} \quad (2.25)$$

Beide Parameter sind ein Maß für die Ladungsverteilung zwischen den beiden Redoxzentren. Sie geben an, welcher Anteil des ungepaarten Elektrons auf das jeweils andere Redoxzentrum delokalisiert ist. Die Parameter α und Γ geben folglich das gleiche an, wie der aus der *IR-SEC* erhaltene $\Delta\rho$ -Wert. Die Zeitskala der *UV/Vis/NIR-SEC* ist mit 10^{-15} s^{-1} schneller als die der *IR-SEC*. Da für alle Verbindungen die Bedingung $2H_{ab}/\lambda < [1 - (4RT/\lambda)^{1/2}]$ erfüllt ist (Fußnote xvii auf der nächsten Seite) und damit die Elektronentransfergeschwindigkeit $k_{ET} \ll 10^{-12} \text{ s}^{-1}$ ist, ist bei beiden spektroskopischen Methoden das gleiche Maß an Ladungsdelokalisation zu erwarten. Der Vergleich der α -Werte mit den $\Delta\rho$ -Werten von 0,19 für **KS-E** und 0,09 für **KS-cyclo** legen den Schluss nahe, dass das Matrixkopplungselement H_{ab} unterschätzt wurde. Eine Erklärung für diese Diskrepanz könnte ein zu hoher r_{ab} -Wert sein. Werte von $\alpha = 0,19$, welche mit der *IR-SEC* konsistent sind, werden bei **KS-E** erhalten wenn der Ladungstransfer-Abstand $r_{ab} = 5,6 \text{ Å}$ eingesetzt wird (für die Bande bei $\tilde{\nu}_{max} = 8230 \text{ cm}^{-1}$). Das entspricht in etwa dem Abstand der *meta* zur Etheneinheit stehenden C-Atome zueinander. Bei **KS-cyclo** wird eine Entsprechung bei $r_{ab} = 8,1 \text{ Å}$ erhalten (für die Bande bei $\tilde{\nu}_{max} = 5600 \text{ cm}^{-1}$),

was in etwa dem Abstand der *ortho*-C-Atome von **KS-E** entspricht und etwas kürzer ist als der direkte Ru···Ru-Abstand von 9,306(3) Å. Ein derartig kurzer CT-Abstand ist durchaus im Einklang mit dem starken Brückenliganden-Charakter der Redoxorbitale.

Beim Radikalkation von **KS-E** stimmt der Γ -Wert der Bande sehr gut mit $\Delta\rho$ überein. Aber auch bei der langwelligsten Bande bei 4960 cm⁻¹, welcher $\pi-\pi^*$ -Charakter zugeordnet wurde, wird eine gute Korrelation gefunden. Mithilfe der Γ -Werte kann die für **KS-cyclo** getroffene Zuordnung der Bandencharakteristik nur bedingt bestätigt werden. Die langwelligste Bande ist deutlich zu scharf um als *IVCT*-Bande für ein schwach gekoppeltes System in Frage zu kommen. Dies ist nicht auf die nichtlineare Kurvenanpassung zurückzuführen, welche bei dieser Bande verlässliche Resultate liefert, da sowohl ihr Maximum als auch ihre niederenergetische Flanke gut sichtbar sind. Die beiden weiteren Banden weisen recht ähnliche Kopplungsparameter auf. In beiden Fällen ist eine Kurvenanpassung jedoch mit gewissen Unsicherheiten verknüpft, was ihre eindeutige Zuordnung verhindert. Sie sind beide schmaler als durch die Theorie vorhergesagt. Der oben besprochene Effekt des niederenergetischen „cut-offs“ tritt nach dem BCS-Modell erst bei relativ stark gekoppelten *Klasse IIB*-Systemen auf, bei denen die Bedingung $(1 - \nu_{1/2}^0/2\lambda) < 2H_{ab}/\lambda < 1$ gilt.^{xvii} Bei *Klasse IIA*-Systemen $0 < 2H_{ab}/\lambda < (1 - \nu_{1/2}^0/2\lambda)$, wie den hier untersuchten Systemen, wird theoretisch keine Abweichung von Gleichung (2.22) auf Seite 112 gefunden. Ob dies eine Zuordnung verhindert muss eine vergleichende Diskussion aller spektroskopischen und elektrochemischen Untersuchungen zeigen.

2.4. Zusammenführende Diskussion

Die elektrochemischen Messungen und die spektroskopischen Untersuchungen an den *in situ* generierten Radikalkationen der Diphenylethen-verbrückten Rutheniumvinyl-Komplexe lassen eine Diskussion des gemischtvalenten Verhaltens der beiden Komplexe [**KS-E**]⁺ und [**KS-cyclo**]⁺ zu. Die Halbstufenpotentialaufspaltung von **KS-cyclo** ist mit 74 mV etwas größer als die von **KS-E** ($\Delta E_{1/2} = 49$ mV). Die *ESR*-Spektroskopie zeigt eine vollständige Delokalisation der Ladung sowohl bei Raumtemperatur als auch in gefrorener Lösung, während sich anhand der *IR*-Spektroskopie eine eindeutige

^{xvii} [**KS-E**]⁺: $\tilde{\nu}_{max} = 4960 \text{ cm}^{-1}$: $\frac{2H_{ab}}{\lambda} = 0,43 < 1 - \sqrt{\frac{4RT}{\lambda}} = 0,59 < 1 - \frac{\nu_{1/2}^0}{2\lambda} = 0,73$
 [**KS-E**]⁺: $\tilde{\nu}_{max} = 8230 \text{ cm}^{-1}$: $\frac{2H_{ab}}{\lambda} = 0,17 < 1 - \sqrt{\frac{4RT}{\lambda}} = 0,68 < 1 - \frac{\nu_{1/2}^0}{2\lambda} = 0,78$
 [**KS-cyclo**]⁺: $\tilde{\nu}_{max} = 4050 \text{ cm}^{-1}$: $\frac{2H_{ab}}{\lambda} = 0,08 < 1 - \sqrt{\frac{4RT}{\lambda}} = 0,55 < 1 - \frac{\nu_{1/2}^0}{2\lambda} = 0,80$
 [**KS-cyclo**]⁺: $\tilde{\nu}_{max} = 5600 \text{ cm}^{-1}$: $\frac{2H_{ab}}{\lambda} = 0,12 < 1 - \sqrt{\frac{4RT}{\lambda}} = 0,62 < 1 - \frac{\nu_{1/2}^0}{2\lambda} = 0,74$

Lokalisation der Ladung, mit einer stärkeren Wechselwirkung in **KS-E**, nachweisen lässt. Beim Vergleich der verschiedenen langwelligen elektronischen Banden der beiden Radikalkationen kann der generelle Trend der *IR-SEC* bestätigt werden. Alle Parameter (mit Ausnahme von Γ) bestätigen eine geringere elektronische Wechselwirkung in der (*Z*)-Verbindung. Anhand der Γ -Werte ließen sich Indizien für einen etwas größeren Ladungstransferabstand r_{ab} von $[\mathbf{KS-cyclo}]^{+\cdot}$ ablesen der jedoch wesentlich geringer ist als der geometrische Abstand zwischen den Rutheniumatomen. Dies steht im Einklang mit den *ESR*-spektroskopischen Ergebnissen. Es werden jeweils höhere Hyperfeinaufspaltungen $A(^{31}\text{P})$ und $A(^{99/101}\text{Ru})$ für $[\mathbf{KS-cyclo}]^{+\cdot}$ im Vergleich zu $[\mathbf{KS-E}]^{+\cdot}$ beobachtet (22 % bzw. 12 %, Tab. 2.26 auf Seite 91). Auch die g_{iso} - und Δg -Werte bestätigen diesen Trend. Beide Systeme $[\mathbf{KS-E}]^{+\cdot}$ und $[\mathbf{KS-cyclo}]^{+\cdot}$ können in die *Klasse IIA* für moderat wechselwirkende Systeme eingeteilt werden. Es muss geprüft werden, ob eine der jeweils zwei Banden beider Verbindungen einem *IVCT*-Übergang zugeordnet werden kann, was einen Vergleich mit den anderen, bekannten Systemen in Schema 2.1 auf Seite 13 ermöglicht.

Das Auftreten einer Schwingungsstruktur in der *IVCT*-Bande von $[\mathbf{KS-E}]^{+\cdot}$ könnte erklärt werden, wenn dies nicht kausal mit einer starken elektronischen Kommunikation verknüpft ist. Nach dem BCS-Modell besteht für einen stark adiabatischen Elektronentransfer mit $H_{ab} > 200 \text{ cm}^{-1}$ eine Kopplung zu Schwingungen.⁴⁰ Die Beobachtung einer vibronischen Kopplung ist also beim Radikalkation von **KS-E** durchaus möglich. Bei den von Risko *et al.* untersuchten gemischtvalenten Systemen, welche diese Schwingungsstruktur ebenfalls aufweisen und für den Vergleich hier von besonderer Bedeutung sind, handelt es sich um 4,4'-Bis(dimethylamino)-substituierte Arene (Brückenliganden $L = \text{Phenyl}$, Biphenyl, 1,2-Diphenylethin). Sie wurden mit den zugehörigen 4,4'-Bis(di(4-methoxyphenyl)amino)-Verbindungen verglichen.²⁴³ Dass bei den Methoxyphenyl-substituierten Verbindungen keine strukturierten *IVCT*-Banden beobachtet werden, wurde auf eine Kopplung von weiteren Schwingungsmoden dieser Substituenten zum elektronischen Übergang zurückgeführt. Wird jedoch ein anderer Ansatz gewählt, kann das Auftreten bzw. Fehlen der Schwingungsstruktur bei allen drei Verbindungsklassen (NMe₂-, NAr₂- und Ru-Vinyl-Verbindungen) erklärt werden. Dieser Ansatz beruht auf das bei den Rutheniumvinyl-Komplexen oft verwendete Konzept der „Schuldigkeit“ der (Brücken)-Liganden an den Redoxprozessen.¹⁹ Von Risko *et al.* wurde eine Mulliken-Ladungsdichteverteilung auf die einzelnen Fragmente berechnet, welche ein guter Maßstab für die Beteiligung der Brücke selbst am Redoxprozess ist. Das Ersetzen von Dimethylamino- durch Bis((4-methoxyphenyl)amino)-Substituenten führt zu einer

drastischen Verlagerung von 19 % ($L = \text{Phenyl}$), 18 % ($L = \text{Biphenyl}$) und 23 % ($L = 1,2\text{-Diphenylethin}$) der Ladungsdichte von der Brücke auf die Redoxzentren. Der Anteil der Brücke sinkt von 32–52 % auf 26–40 %. Dieser verringerte Anteil kann durchaus für den Verlust der Schwingungsstruktur verantwortlich sein. Der abnehmende Beitrag des Brückenliganden zur Oxidation führt zu geringeren $\pi-\pi^*$ -Anteilen des Übergangs, welcher der langwelligsten Bande des Radikalkations zugrunde liegt. Dies führt zu einem Verlust der für organische Radikale typischen, starken Schwingungsstruktur.

Die Komplexe **KS-E** und **KS-cyclo** weisen einen außergewöhnlich Beitrag des Brückenliganden zur Oxidation auf. Anhand der Carbonylbanden-Verschiebung von [**KS-mono**]⁺ beträgt der Metallbeitrag zur Oxidation nur ca. 40 % (Abschnitt 2.3.2.1 auf Seite 79). Im Rahmen des Fehlers werden auch bei den Verbindungen [**KS-E**]²⁺ und [**KS-cyclo**]²⁺ nach Oxidation beider Redoxzentren identische Werte von ca. 41 % erhalten. Bei **KS-mono** gelingt es, diesen Wert zusätzlich anhand der symmetrischen $\nu_{C=C}$ -Schwingungsbande abzuschätzen. Hier wird ein Brückenligandanteil von ≈ 60 % bestimmt. Das bestätigt auf experimentellem Wege die Ladungsdichteverteilung bei der Oxidation von Rutheniumvinyl-Komplexen. Eindrucksvoll wird dies auch anhand der Isomerisierung von **KS-Z** deutlich. Nur wenn sich aufgrund eines schuldigen Verhaltens des Liganden ein größerer Teil der Ladungsdichte auf dem Brückenliganden befindet, erfolgt eine Isomerisierung. Weiterhin bestätigt der Mechanismus der Isomerisierung, welche erst auf der Stufe des Dikations erfolgt, dass nur ein Teil der Ladungsdichte auf dem Brückenliganden sitzt. Eine hinreichende Schwächung der zentralen Doppelbindung findet erst auf der Stufe des Dikations statt. Deutliche Indikatoren ergeben sich auch aus der ESR-Spektroskopie. Die g_{iso} -Werte der Radikalkationen in flüssiger Lösung sind nur geringfügig höher als der Landé-Faktor des Elektrons (Tab. 2.26 auf Seite 91). Die extrem niedrigen Δg -Anisotropien von 0,06 – 0,013 in gefrorener Lösung weisen auf ein stark organisch zentriertes Radikal hin. Üblicherweise werden bei Ruthenium(III)-Komplexen deutlich höhere Δg -Anisotropien beobachtet.^{xviii} Auch bei dem tetranuklearen Komplex **KT-tetra** wird mit $\Delta g = 0,058$ ein deutlich höherer Metallbeitrag zur Oxidation erhalten. Der Brückenligandanteil ist bei den untersuchten Diphenylethen-verbrückten Komplexen also besonders hoch.

Fraglich ist, ob aufgrund des generell niedrigen Metallbeitrags zur Oxidation bei den Rutheniumvinyl-Komplexen die Zuordnung eines IVCT-Charakters zu einer der Banden möglich ist. Für das heterobimetallische Radikalkation $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{CH}=\text{CH}-$

^{xviii} $[\text{Cl}(\text{dppe})_2\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)]^+\text{PF}_6^-$: $\Delta g = 0,623$,²⁷
 $[(\text{dppe})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)]^+\text{BF}_4^-$: $\Delta g = 0,239$ ³⁰ und
 $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)]^+\text{PF}_6^-$: $\Delta g = 0,027$ ⁶

$\text{Fc}]^{+\cdot}$ beispielsweise wurden zwei Banden mit CT-Charakter (Ruthenium-zu-Ferrocen) gefunden, welche aber nicht den langwelligsten Banden entsprechen. Drei weitere Banden bei geringerer Energie jedoch ohne den erwarteten CT-Charakter können anhand von TDDFT-Rechnungen zugeordnet werden.^{63,166} Auch für die anhand der IR-Parameter stark gekoppelten Radikalkationen *para*-Divinylphenylen-verbrückter Ruthenium-Komplexe von Maurer *et al.* und Man *et al.* werden keine Banden mit eindeutigem *MMCT*-Charakter gefunden.^{61,62} Deren langwelligste Bande setzt sich aus zwei gaußförmigen Anteilen zusammen, welchen anhand der DFT-Rechnung überwiegend $\pi-\pi^*$ -Charakter mit zusätzlichen *MLCT*- und *LLCT*-Anteilen (Chlorid \rightarrow Brückenligand) zugeordnet wurde. Obwohl das BCS-Modell drei oder vier Zustände mit sowohl *MMCT*- als auch *LMCT/MLCT*-Charakter mit einbeziehen und daher ein solches Verhalten durchaus beschreiben kann,⁴⁰ bleiben Zweifel an der Anwendbarkeit der Marcus-Hush-Theorie für die Rutheniumvinyl-Systeme. Das gleiche trifft aber auch auf Radikalkationen organischer Systeme zu, in welchen zwei Trialkyl- bzw. Triarylamin-Einheiten über einen gemeinsamen Substituenten verknüpft sind. Von Low *et al.* wurde den langwelligsten Banden des Radikalkations des N,N,N',N'-Tetraphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamins $\beta\text{-HOSO} \rightarrow \beta\text{-LUSO}$ - (A-Bande) und $\alpha\text{-HOSO} \rightarrow \alpha\text{-LUSO}$ -Charakter^{xix} (B-Bande) zugewiesen.²⁵² Auf eine Bezeichnung als *IVCT*-Bande verzichtet er explizit. Auch von Nelsen wurde die Anwendbarkeit des einfachen Zwei-Zustands-Modells für Dialkylamino-Verbindungen mit hohem Brücken-Anteil bezweifelt.²⁴⁰

Der hohe Brückenligandanteil beider Verbindungen schließt daher eine Zuordnung der langwelligen Absorptionsbande zu einem *IVCT*-Charakter aus. Die Schwingungsstruktur ist damit kein Indiz für einen *IVCT* zwischen stark gekoppelten Redoxzentren sondern vielmehr Ausdruck des Brückenligand-Charakters der Oxidation der Rutheniumvinyl-Komplexe. Im Gegensatz zu den Neutralverbindungen, deren langwellige Bande auch bei den überwiegend planaren (*E*)-Diphenylethenen keine Progression aufweist, wird für $[\textbf{KS-mono}]^{+\cdot}$ und $[\textbf{KS-E}]^{+\cdot}$ eine deutliche Feinstruktur beobachtet. Die langwellige Bande beider Verbindungen geht damit wahrscheinlich auf $\pi-\pi^*$ -Übergänge mit zusätzlichen *ILCT*- oder *MLCT*-Anteilen zurück, wie es für die Übergänge in den vergleichbaren Verbindungen $[\textbf{KT-tetra}]^{2+}$ und dem Radikalkation des *para*-Divinylphenylen-verbrückten Rutheniumvinyl-Komplexes auch der Fall ist.^{62,253} Die Schwingungsstruktur ist zudem ein Indiz für eine geringe strukturelle Änderung bei der Anregung in den D_1 -Zustand. Die Progression von $\Delta\nu = 1500\text{ cm}^{-1}$ im Spektrum von $[\textbf{KS-E}]^{+\cdot}$ ist in etwa

^{xix}Originalbezeichnung der Orbitale von Low *et al.*: $\text{HOMO}-1_{(\beta,\text{occ})} \rightarrow \text{SOMO}_{(\beta,\text{virtual})}$ (A-Bande) und $\text{SOMO}_{(\alpha,\text{occ})} \rightarrow \text{LUMO}_{(\alpha,\text{virtual})}$ (B-Bande); Zur Benennung der Orbitale von „open-shell“-Verbindungen vergleiche Fußnote vi auf Seite 175

vergleichbar mit der der Neutralspezies der Alkin-Verbindung **E-St** ($\Delta\tilde{\nu} = 1400\text{ cm}^{-1}$). Der Vergleich mit den in 1',2'-Position substituierten Diphenylethen-Kationen von Suzuki *et al.* erlaubt zudem Aussagen über die Planarität des Brückenliganden. Zwar zeigt die langwellige Bande von $[(E)\text{-1,2-St}]^+$ eine deutliche Schwingungsprogression, nicht aber die 1',2'-Position methylierten oder ethylierten (*E*)-Diphenylethene und das $[(Z)\text{-1,2-St}]^+$.¹²⁶ Der Verlust der Planarität der Doppelbindung führt dazu, dass sich beim angeregten Zustand aufgrund seines reduzierten Doppelbindungscharakters im Vergleich zum Grundzustand eine Strukturänderung entlang von niederenergetischen Torsionsmoden vollzieht. Die Schwingungsstruktur geht aufgrund der Kopplung zu diesen verloren. Im Umkehrschluss kann auf eine höhere Planarität der einfach oxidierten Form von **KS-E** gefolgert werden. Dies entspricht den Ergebnissen von Suzuki *et al.* und steht nicht im Gegensatz zu einer aus der Oxidation resultierenden, chinoiden Verzerrung und Schwächung der Ethen-Doppelbindung. Vielmehr reduzieren die erhöhten Doppelbindungsanteile der $C_e\text{-Ph}$ -Bindung durch die chinoide Verzerrung die Torsionsbewegung der Phenylsubstituenten. Auch der aufgrund der Verlängerung der Ethenbindung größere Abstand zwischen den *ortho*-Protonen führt zu einem Abbau des sterischen Anspruchs der Doppelbindung und einer Planarisierung. Dies trifft nicht auf das Radikalkation der (*Z*)-Verbindung zu. Die hohe Torsion der Doppelbindung bzw. der Phenylringe ist damit auch Ursache für die stark verbreiterten Banden von $[\text{KS-cyclo}]^+$.

Die Verdrillung der Phenylringe aus der Ebene ist in **KS-cyclo** deutlich größer als in **KS-Z**, wie sich anhand der Molekülstrukturen im Kristall belegen lässt. Die Wechselwirkung der *ortho*-Phenylprotonen mit den Protonen des Cyclohexenrings führt zu einer stärkeren Torsion der Phenylringe gegeneinander und gegenüber der Ethenbindung. In der Molekülstruktur von **KS-cyclo** im Kristall wurde jedoch auch eine Wechselwirkung der Rutheniumvinyl-Einheiten miteinander festgestellt, welche einer stärkeren Torsion der Phenylringe entgegenwirkt. Die Torsionswinkel ϕ sind bei **KS-cyclo** daher niedriger als bei **Z-Cyclo** (Abschnitt 2.2.3.6 auf Seite 53). Zusätzlich wird ein Verlust der Planarität zwischen Rutheniumvinyl-Bindung und den Phenylringen beobachtet. Die Abstände der Rutheniumvinyl-Zentren in den Molekülstrukturen nehmen in der Reihenfolge **KS-E** > **KS-Z** > **KS-cyclo** ab ($d_{Ru\cdots Ru} = 18,2885(8)\text{ \AA} > d_{Ru\cdots Ru} = 14,8958(7)\text{ \AA} > d_{Ru\cdots Ru} = 9,306(3)\text{ \AA}$). Die *UV/Vis*-spektroskopischen Untersuchungen und insbesondere der starke hypsochrome Shift der A-Bande von **KS-cyclo**, bestätigen, dass diese Effekte auch in Lösung Bestand haben, da die Rigidität des **1,2-DPC**-Brückenliganden eine Reduzierung des sterischen Anspruchs verhindert.

Die Torsion und die räumliche Nähe der Redoxzentren beeinflussen das gemischtvalente Verhalten von $[\mathbf{KS-cyclo}]^{+}$. Die höhere Halbstufenpotentialaufspaltung von 74 mV für $\mathbf{KS-cyclo}$ gegenüber 49 mV für $\mathbf{KS-E}$ geht darauf zurück. Höhere $\Delta E_{1/2}$ -Werte werden häufig mit stärkerer Wechselwirkung zwischen den beiden Redoxzentren in Verbindung gebracht. Für eng miteinander verwandte Verbindungen ist diese Faustregel zumeist auch gut erfüllt, wie z.B. die lineare Korrelation von $\Delta E_{1/2}$ mit H_{ab} in einer Serie Phenyl-verbrückter Triarylamin-Verbindungen von Lambert *et al.* zeigt.²⁴⁵ Andere Beispielen sprechen jedoch dagegen, dass diese einfache Beziehung als verlässliches Kriterium zur Einteilung gemischtvalenter Verbindungen anwendbar ist.²⁵⁴ Die beiden einander sehr ähnlichen Verbindungen $\mathbf{KS-E}$ und $\mathbf{KS-cyclo}$ sind hierfür ein gutes Beispiel. Die Oxidation eines der beiden Redoxzentren hat zur Folge, dass die Oxidation des zweiten Redoxzentrums erschwert ist. Diese Wechselwirkung wird dabei nicht durch den Brückenliganden vermittelt, und ist daher kein Indiz für eine stärkere Kommunikation zwischen den beiden Redoxzentren in $\mathbf{KS-cyclo}$. Sie findet durch den Raum oder vermittelt durch Ion-Dipol- bzw. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen statt. Nur so kann die höhere Halbstufenpotentialaufspaltung von $\mathbf{KS-cyclo}$ (im Vergleich zu $\mathbf{KS-E}$) erklärt werden, da der Abstand für eine über die Brücke vermittelte Wechselwirkung in beiden Isomeren exakt identisch ist.

Die Ion-Dipol-Wechselwirkung zwischen den oxidierten Rutheniumvinyl-Zentren und den Lösungsmittelmolekülen erklären auch die Unterschiede zwischen den Ergebnissen der *ESR*- und der *IR*-Spektroskopie. Die beiden Diphenylethen-verbrückten Komplexe weisen eine zeitabhängige Delokalisation der Ladung auf. Auf der *IR*-Zeitskala (10^{12} s^{-1}) wird eine partielle Lokalisation der Ladung beobachtet, während auf der langsameren *ESR*-Zeitskala (10^8 s^{-1} bei Raumtemperatur) eine vollständige Delokalisation der Ladung festgestellt wird. Es werden identische Hyperfeinaufspaltungen durch jeweils zwei Ruthenium- und vier Phosphor-Kerne ermittelt. Der Betrag der Kopplungskonstanten des ungepaarten Elektrons mit den *ESR*-aktiven Kernen des Rutheniumvinyl-Zentrums korreliert direkt mit dem Metallbeitrag zur Oxidation. Die Kopplungskonstanten sind etwa halb so groß wie die Kopplungen in dem einfach substituierten Komplex $[\mathbf{KS-mono}]^{+}$ (Tab. 2.26 auf Seite 91). Die Abnahme der Kopplungskonstanten von $[\mathbf{KS-mono}]^{+}$ zu $[\mathbf{KS-E}]^{+}$ bzw. $[\mathbf{KS-cyclo}]^{+}$ ist damit ein weiteres Indiz für die Äquivalenz der beiden Redoxzentren auf der Zeitskala der *ESR*-Spektroskopie. Dies ist auf die im Vergleich zur Messung schnelleren „outer-sphere“-Moden zurückzuführen, welche zu einer Reorganisation der Lösungsmittelmoleküle im Verlaufe einer Messung führen. Eine Unterscheidung der beiden Redoxzentren ist nicht möglich, da die Ruthe-

niumvinyl-Zentren im Mittel eine identische Umgebung aufweisen. Auf der schnelleren *IR*-Zeitskala kann keine Reorganisation stattfinden. Daher werden unterschiedliche Elektronendichten und damit unterschiedliche Carbonylbanden-Verschiebungen für die beiden Redoxzentren gemessen.

Weder *ESR*- oder *UV/Vis/NIR*-Spektroskopie noch die Cyclovoltammetrie erlauben es demzufolge das Ausmaß der elektronischen Kommunikation über die beiden isomeren Brückenliganden zu unterscheiden. Mithilfe der *IR-SEC* kann jedoch eine Abstufung vorgenommen werden. Anhand des $\Delta\rho$ -Wertes wird eine deutlich stärkere Wechselwirkung über das (*E*)- als über das (*Z*)-Diphenylethen gefunden. Bei [**KS-E**]⁺ sind ca. 19 % der Ladungsdichte auf das formal reduzierte Rutheniumstyryl-Redoxzentrum delokalisiert. Bei dem als (*Z*)-Isomer fungierenden **KS-cyclo** sind es 9 %. Als Ursache für die verringerte elektronische Kommunikation ist der deutlich erhöhte Diederwinkel von **KS-cyclo** zu nennen ($\phi = 42,7(4)^\circ$ und $47,4(4)^\circ$). Die Überlappung der Phenyl- π -Orbitale mit den p_z -Orbitalen der C=C-Bindung wird verringert, was zu einer Schwächung der Konjugation der beiden Phenylringe miteinander führt. Als Faustregel zur Abschätzung der Abnahme der Konjugation kann der Kosinus des Winkels, welcher von der Ethen- und der Phenylring-Ebene eingeschlossen wird, verwendet werden.¹⁷² Dieser Faustregel zufolge verringert sich die Konjugation der beiden Phenylringe untereinander zweimal um ca. 25–30 % gegenüber der idealen koplanaren Anordnung. Diese Schwächung um ca. 50–60 % korreliert sehr gut mit der beobachteten Abnahme von $\Delta\rho$. Die Wechselwirkung steht also in direktem Zusammenhang mit dem Ausmaß an Konjugation innerhalb des Brückenliganden. Dies spricht für eine bindungsvermittelte Kopplung der Redoxzentren über den π -konjugierten Brückenliganden beider Verbindungen und gegen einen „hopping“-Mechanismus.

Auch im fixierten (*Z*)-Isomer ist das Ausmaß an elektronischer Kopplung immer noch beträchtlich. Es entspricht in etwa der „through space“-Wechselwirkung in **KpCP-V₂** (Schema 1.5 auf Seite 8, $\Delta\rho = 0,09$).⁶³ Anhand des $\Delta\rho$ -Wertes ist auch der Vergleich zu verwandten Alkynylkomplexen möglich. Als Beispiel seien die beiden 1,3- und 1,4-Diethinylphenyl-verbrückten Komplexe [$\{\text{Cl}(\text{dppe})_2\text{Ru}\}_2(\mu_2\text{-(C}\equiv\text{C)}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$] genannt, deren $\Delta\rho$ -Werte bei 0,06 bzw. 0,17 liegen.^{220,255,256} Für die beiden äquivalenten Rutheniumvinyl-Komplexe werden im Vergleich dazu höhere $\Delta\rho$ -Werte von 0,12 und 0,33 erhalten.⁶¹ Bemerkenswerterweise hat die Verlängerung der Brückeneinheit um eine Styryleinheit in den Diphenylethen-verbrückten Systemen im Vergleich zu den Phenylverbrückten Komplexen keine dramatische Abnahme der elektronischen Kopplung zur Folge, obwohl dies de facto einer Verdoppelung der Länge des Brückenliganden und sogar

einer Verdreifachung der Konjugationslänge (neun im Vergleich zu drei konjugierten Bindungen) entspricht.^{xx} Üblicherweise wird eine logarithmische Beziehung der Stärke der Kopplung mit der Anzahl N der konjugierten Bindungen des Brückenliganden angenommen ($\log(H_{ag}) \propto N$).^{238,245,247} Eine Verdreifachung der Anzahl der Bindungen hätte dieser Näherung zufolge eine deutlich drastischere Abnahme zur Folge (ca. $\Delta\rho = 0,04$). Die unerwartet starke Kopplung geht auf den starken Brückenligandcharakter bei der Oxidation der Rutheniumvinyl-Verbindungen zurück.

Ein Vergleich zu den anderen Diphenylethen-verbrückten gemischtvalenten Systemen (Schema 2.1 auf Seite 13) ist nur bedingt möglich, da das Ausmaß an elektronischer Wechselwirkung in diesen Systemen entweder mithilfe von elektrochemischen Methoden oder anhand der Analyse der *IVCT*-Banden erfolgte. Lediglich die *ESR*-spektroskopischen Messungen von Rosokha, Sun und Kochi an Verbindung erlauben einen Vergleich.⁵⁹ Die 2,5-dimethoxy-4-methylphenyl-Redoxzentren von Verbindung (**3**) in Schema 2.1 auf Seite 13 zeigen eine starke Wechselwirkung mit einer Elektronentransfargeschwindigkeit $k_{ET} \approx 10^8 - 10^9 \text{ s}^{-1}$. Das stimmt sehr gut mit den Ergebnissen in den Rutheniumvinyl-Komplexen überein. Die Elektronentransfargeschwindigkeit ist auch für [**KS-cyclo**]⁺ und [**KS-E**]⁺ höher als die Zeitskala der *ESR*-Spektroskopie ($k_{ET} \approx 10^8 \text{ s}^{-1}$) und deutlich niedriger als die Zeitskala der *IR*-Spektroskopie ($k_{ET} \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$, jeweils bei Raumtemperatur).

2.5. Zusammenfassung

In einer Serie Rutheniumvinyl-substituierter Diphenylethen-Komplexe wurden vier Verbindungen dargestellt. Die beiden (*E*)- und (*Z*)-Isomere **KS-E** und **KS-Z** sowie das einfach substituierte (*E*)-Isomer **KS-mono** wurden durch Hydrometallierung der jeweiligen ethinylsubstituierten Diphenylethene dargestellt. Des Weiteren wurde ein (*Z*)-Isomer synthetisiert, bei dem durch Einbettung der Ethenbindung in einen Cyclohexenring die Isomerisierung der Doppelbindung verhindert wurde (**KS-cyclo**). Die ethinylsubstituierten Vorläuferverbindungen wurden zum einen direkt mithilfe der McMurry- (**E-St**) oder der Wittig-Kupplung (**E-Mono**) aus 4-Ethinylbenzaldehyd dargestellt, oder, ausgehend von den iodsubstituierten Substraten **Z-St-I** und **Z-Cyclo-I**, durch eine Sonogashira-Kupplung erhalten. Die iodsubstituierten Derivate wurden durch Brom-/Iod-Austausch aus den bromsubstituierten Vorläufern dargestellt, zu deren Aufbau

^{xx}Der Abstand in **m-KPh-V₂** beträgt: $d_{Ru...Ru} = 11,9010(5) \text{ \AA}$.⁶²

eine Wittig- (**Z-St**-Br) oder eine intramolekulare McMurry-Kupplung (**Z-Cyclo**) zum Einsatz kamen.

Die Ethinyl- und Rutheniumvinyl-substituierten Derivate wurden mithilfe von NMR- und *UV/Vis*-spektroskopischen Methoden charakterisiert und mit entsprechenden, bekannten Verbindungen verglichen. Dabei zeigt sich der starke Einfluss des Rutheniumvinyl-Substituenten, welcher einen bathochromen Shift der A-Bande im *UV/Vis*-Spektrum um 6000 cm^{-1} bei einfacher Substitution gegenüber (*E*)-**1,2-St** bzw. 2000 cm^{-1} bei weiterer, zweifacher Substitution verursacht. Die übliche Schwingungsstruktur der (*E*)-Diphenylethene wird bei den hier untersuchten Komplexen nicht beobachtet. Die Kopplung zu Rutheniumvinyl-Vibrationen aufgrund des *CT*-Charakters der Übergänge führt zu einem Verlust der Feinstruktur. Die (*Z*)-Isomere weisen in Lösung, wie andere (*Z*)-Diphenylethene auch, keine Schwingungsstruktur der Absorptionsbanden auf. Der Cyclohexenring in **KS-cyclo** hat im Vergleich zu **KS-Z** eine Veränderung der Geometrie des Grundzustandes zur Folge. Anhand des hypsochromen Shifts der langwelligsten Bande kann eine etwas größere Torsion der Phenylringe um die C_e -Ph-Bindungsachse in Lösung abgelesen werden.

Von den vier Komplexverbindungen und zwei der organischen Zwischenprodukte konnten Einkristalle erhalten werden, die eine Bestimmung der Molekülstruktur im Kristall ermöglichten. Aus diesen Strukturen lassen sich Trends innerhalb der Serie ableiten. Die Ethenbindung der (*E*)-Verbindungen ist nahezu planar, während die (*Z*)-Isomere eine Torsion der zentralen Doppelbindung aufweisen. Die Packungseffekte führen zu deutlichen Verzerrungen der Moleküle, so dass ein Rückschluss auf die Struktur in Lösung nur bedingt möglich ist. Aussagen lassen sich über die Ru...Ru-Abstände der zweifach Rutheniumvinyl-substituierten Diphenylethene **KS-E** und **KS-Z** treffen, welche Werte von $d_{Ru...Ru} = 18,2885(8)\text{ \AA}$ und $d_{Ru...Ru} = 14,8958(7)\text{ \AA}$ aufweisen. In der Struktur von **KS-cyclo** und der des entsprechenden freien Alkins **Z-Cyclo**, wurden jeweils zwei Konformationsisomere des Cyclohexenrings gefunden, welche unterschiedliche Stabilitäten aufweisen. Dies ist zum einen auf die Wechselwirkung der *ortho*-Phenylprotonen mit den Cyclohexen-Ringprotonen zurückzuführen. Zum anderen führt der hohe sterische Anspruch der $RuCl(CO)(P^iPr_3)_2$ -Substituenten zu Verzerrungen, da sich aufgrund des niedrigen Ru-Ru-Abstands in **KS-cyclo** ($d_{Ru...Ru} = 9,306(3)\text{ \AA}$) kurze Abstände zwischen den Phosphanliganden einstellen. Dies führt zu einer stärkeren Torsion der Phenylringe als allein aufgrund der H...H-Wechselwirkung der *ortho*-Phenyl- und Cyclohexen-Protonen notwendig wäre. Die daraus resultierende schwächere Konjugation

der Phenylringe mit der C=C-Doppelbindung erklärt den starken Blaushift in den UV/Vis-Spektren von **KS-cyclo** im Vergleich zu **KS-Z**.

Die elektrochemischen Eigenschaften der Rutheniumvinyl-Komplexe wurden mithilfe cyclovoltammetrischer Methoden untersucht. Alle vier Verbindungen zeigen zwei Oxidationswellen. Die erste Oxidationswelle bei 110–180 mV ist reversibel. Die drei dinuklearen Komplexe zeigen bei den ersten Oxidationswellen zwei konsekutive Einelektronen-Oxidationsschritte. Die Aufspaltung dieser beiden Oxidationsprozesse wurde mithilfe digitaler Simulation der Cyclovoltammogramme ermittelt, sie nimmt von **KS-E** zu **KS-cyclo** zu ($\Delta E_{1/2} = 49$ mV bzw. $\Delta E_{1/2} = 74$ mV). Diese Zunahme ist auf die Differenz der Ru··Ru-Abstände von **KS-E** und **KS-cyclo** zurückzuführen. Eine positive Ladung des partiell oxidierten Rutheniumvinyl-Zentrums in räumlicher Nähe zum partiell reduzierten Rutheniumvinyl-Zentrum in $[\text{KS-cyclo}]^{+}$ erschwert eine weitere, zweite Oxidation. Die Halbstufenpotentiale der ersten Oxidationsprozesse nehmen in der Reihenfolge **KS-E** < **KS-cyclo** < **KS-mono** ($E_{1/2} = 66$ mV < 125 mV < 180 mV) zu. Die zweite Oxidationswelle der zweifach Rutheniumvinyl-substituierten Verbindungen bei $E_{p,f} = 930$ –1100 mV entspricht einer Zweielektronenoxidation und ist irreversibel. Die irreversiblen anodischen Peakpotentiale der zweiten Oxidation nehmen aufgrund der σ -Donoreigenschaften des Cyclohexenrings von **KS-E** zu **KS-cyclo** ab ($E_{p,f} = 1060$ mV < 930 mV). Aufgrund der verringerten Gesamtladungsdichte auf dem Brückenliganden von **KS-mono** ist die zweite, einer Einelektronenoxidation entsprechende, Oxidation (bei $E_{1/2} = 760$ mV) partiell reversibel.

Die Kationen der Verbindung **KS-Z** sind bezüglich ihrer Konfiguration instabil. Anhand der UV/Vis-spektroskopischen Messung einer durch geringe Mengen Oxidationsmittel (Ferrocinium-hexafluorophosphat) induzierten, elektrokatalytischen Isomerisierung konnte der Nachweis erbracht werden, dass sich das Dikation zum (*E*)-Isomer umwandelt. Die Bestimmung des Oxidationspotentials oder der Halbstufenpotentialaufspaltung ist daher nicht möglich.

Die IR-spektroelektrochemische Charakterisierung der oxidierten Formen zeichnen das Bild von Radikalkationen mit hohen Beiträgen des Brückenliganden zur Oxidation. Die bathochromen Shifts der Carbonylbanden weisen für **KS-mono** einen Metallbeitrag zur Oxidation von 43 % aus. Eine Bestätigung dieser Abschätzung für die Elektronendichte auf dem Brückenliganden gelingt bei der Verbindung **KS-mono** auch anhand der symmetrischen $\nu_{C_e=C_e}$ -Schwingung. Hier wird ein Beitrag des Brückenliganden zur Oxidation von 61 % ermittelt, was der Abschätzung über die Carbonylbande zusätzlich

Gewicht verleiht. Auch bei den Verbindungen [**KS-cyclo**]²⁺ und [**KS-E**]²⁺ beträgt der Beitrag des Brückenliganden in etwa 59 %.

Die *IR-SEC*-Messungen belegen eindeutig den gemischtvalenten Charakter von [**KS-E**]⁺ und [**KS-cyclo**]⁺. Beide Radikalkationen zeigen jeweils zwei Carbonylbanden und damit zwei Rutheniumvinyl-Zentren mit jeweils unterschiedlichen, partiellen Ladungsdichten. Der anhand der relativen Verschiebungen ermittelte Ladungsdelokalisations-Parameter von $\Delta\rho = 0,19$ ([**KS-E**]⁺) und $\Delta\rho = 0,09$ ([**KS-cyclo**]⁺) lässt eine Abstufung der elektronischen Wechselwirkung über die Brückenliganden zu.

Die *UV/Vis/NIR*-Spektren der gemischtvalenten Radikalkationen können mithilfe einer nichtlinearen Kurvenanpassung ermittelt werden. Die *UV/Vis/NIR*-Spektren zeigen deutlich die Charakteristika des oxidierten organischen Brückenliganden, was sich vor allem an der starken Schwingungsstruktur der Banden von **KS-mono** und **KS-E** belegen lässt. Zusätzlich sind sie ein Indiz für eine Planarität des Diphenylethen-Liganden. Aus der Bandenanalyse nach Hush für diese Banden werden zwar Ergebnisse erhalten die denen des (*E*)-**St-A**₂ und den Ergebnissen der *IR*-Spektroskopie entsprechen, der hohe Brückenligandanteil lässt eine Interpretation jedoch nicht zweifelsfrei zu.

Zusätzlich wurden die *ESR*-Spektren der drei, durch chemische Oxidation mit Acetylferrocinium-hexafluorophosphat *in situ*-generierten, Radikalkationen [**KS-mono**]⁺, [**KS-E**]⁺ und [**KS-cyclo**]⁺ bestimmt. Die nur wenig vom Landé-Faktor abweichenden *g*_{iso}- und $\langle g_{calc} \rangle$ -Werte ($\approx 2,03$) und die niedrigen Δg -Anisotropien belegen den hohen Beitrag des Brückenliganden zur Oxidation. Im Gegensatz zur *IR*-Spektroskopie wird weder bei **KS-E** noch bei **KS-cyclo** eine Lokalisierung der Ladung auf eines der beiden Redoxzentren beobachtet. Die Hyperfeinaufspaltungen bei Raumtemperatur zu jeweils zwei Ruthenium- bzw. vier Phosphoratomen mit, im Vergleich zu **KS-mono**, etwa halb so großen Kopplungskonstanten belegen deutlich die vollständige Delokalisation der Ladung über beide Redoxzentren.

Anhand der *ESR*- und *IR*-Spektroskopie kann eine Einteilung beider Verbindungen in die *Klasse II* für zeitabhängige Delokalisation der Ladung vorgenommen werden. Abhängig von der Zeitskala der Messmethode wird ein vollständig delokalisiertes System (*ESR*) oder partielle Ladungslokalisation (*IR-SEC*) erhalten. Die Elektronentransfergeschwindigkeit liegt damit im Bereich zwischen den beiden intrinsischen Zeitskalen der beiden spektroskopischen Methoden ($k_{ET} = 10^{-8} - 10^{-12}$). Aufgrund der starken Torsion der Phenylringe in **KS-cyclo**, welche eine Verringerung der Orbital-Wechselwirkung zwischen Phenylring und Ethenbindung um $\approx 50-60\%$ zur Folge hat, verringert sich auch die elektronische Wechselwirkung um $\approx 50\%$. Dennoch ist die Wechselwirkung

auch über das (*Z*)-Diphenylethen noch relativ stark, vergleichbar mit der über den [2.2]Paracyclophan-Spacer ($\Delta\rho = 0,09$) und nur geringfügig niedriger als die über den 1,3-Phenylen-Spacer ($\Delta\rho = 0,12$). Auf der schnellen *IR*-Zeitskala ist eine Unterscheidung der elektronischen Wechselwirkung zwischen den Rutheniumvinyl-Redoxzentren über den (*E*)- und den (*Z*)-Diphenylethen-Brückenliganden möglich.

3. Kommunikation über Rutheniumvinyl- und Dialkylamino-substituierte (*E*)-Diphenyldiazene

3.1. Einleitung

Ein klassischer Baustein der funktionalen Molekülchemie sind die Diphenyldiazene. Seit der Erstsynthese durch Mitscherlich 1834 werden sie als Farbstoffe in verschiedensten Industriezweigen eingesetzt.²⁵⁷ Zur Informationsspeicherung werden sie zudem schon seit längerer Zeit in CDs oder DVDs verwendet. Die Farbe der als Azo-Gruppe bezeichneten N=N-Funktion ist stark abhängig von der Elektronegativität der Substituenten, wodurch zum Beispiel 1,2-Bis(silyl)diimin eine violette Farbe aufweist während (*E*)-1,2-Diphenyldiazene die typische Rotfärbung zeigen.²⁵⁸

Eine Besonderheit der Azoverbindungen ist die Möglichkeit der (*Z*)/(*E*)-Isomerisierung. Diese kann thermisch, elektrochemisch oder photoinduziert erfolgen. Diese Eigenschaft ist auch der Grund für anhaltende Forschungen auf dem Gebiet der Diphenyldiazene, da sie für eine Vielzahl von Verwendungsmöglichkeiten im Bereich der Informationsspeicherung, der Konstruktion von veränderlichen Oberflächen oder sogar zur Energiespeicherung eingesetzt werden können.^{259–263} Aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften absorbieren die beiden Isomere des 1,2-Diphenyldiazens Licht bei unterschiedlichen Wellenlängen. Für das (*Z*)-Isomer werden Absorptionsmaxima bei höheren Energien als für das jeweilige (*E*)-Isomer gefunden. Der Unterschied erlaubt die Anreicherung eines Isomers im photostationären Zustand. Die Energiebarriere zwischen den beiden Isomeren für die thermische (*Z*)/(*E*)-Isomerisierung kann experimentell und quantenchemisch ermittelt werden, sie liegt bei 92–96 kJ mol⁻¹. Der Übergangszustand hat eine um ca. 147 kJ mol⁻¹ höhere Energie als das (*E*)-Isomer.^{264–266} Das erlaubt die Isolierung, die chromatographische Reinigung und die Charakterisierung von (*Z*)-1,2-Diphenyldiazenen.²⁶⁷ Auch die Kristallstruktur beider 1,2-Diphenyldiazene konnte so aufgeklärt werden.^{87,268–271}

Die thermische Isomerisierung von Diphenyldiazenen ist seit langem bekannt und gut untersucht.^{272–276} Der Kenntnisstand wurde 1990 in einem Übersichtsartikel zusammengefasst,²⁷⁷ eine relativ neue quantenchemische Betrachtung stützt ebenfalls

zwei mögliche Mechanismen.²⁷⁸ Die thermische (*Z*)/(*E*)-Isomerisierung läuft demnach entweder über den Inversions- oder den Rotationsmechanismus ab. Beide Möglichkeiten sind in Abb. 3.1 dargestellt. Der Unterschied besteht hauptsächlich in der Hybridisierung der Stickstoffatome. Beim Rotationsmechanismus wird die π -Bindung homolytisch gebrochen. Im Übergangszustand findet eine Rotation um die zentrale N–N-Bindung statt. Beim Inversionsmechanismus hingegen bleibt die Bindungsordnung der zentralen N=N-Bindung erhalten und der N=N–C_{Ph}-Bindungswinkel ist die maßgebliche Reaktionskoordinate.

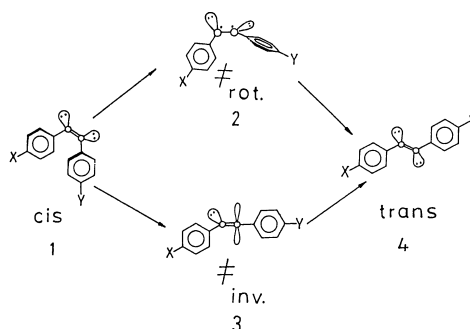


Abbildung 3.1.: Mögliche Mechanismen bzw. Übergangszustände der thermischen Isomerisierung von 1,2-Diphenyldiazenen; entnommen aus Nishimura, Kosako und Sueishi.²⁷⁹

Beide Mechanismen sind experimentell nachgewiesen. Welcher Mechanismus jeweils gerade zutreffend ist, hängt von den Substituenten und dem jeweiligen Medium ab. Der Inversionsmechanismus ist der Standardmechanismus für das 1,2-Diphenyldiazen und eine Vielzahl ein- oder mehrfach *para*- und *ortho*-substituierter Derivate. Nur für „push-pull“-substituierte Diphenyldiazene in polaren Lösungsmitteln ist der Rotationsmechanismus maßgeblich.^{278–281} Dabei wird oft beobachtet, dass donorsubstituierte (*Z*)-Diphenyldiazene eine deutlich verkürzte Lebensdauer aufweisen, was zumeist auf einen dipolaren Übergangszustand zurück geführt wird. Im Feststoff werden sehr viel höhere Lebensdauern beobachtet. Diese Eigenschaft erlaubt es auch, molekulare Schalter zu konstruieren, bei denen durch Einstrahlung in die langwellige $n-\pi^*$ -Bande des (*E*)-Isomers eine Information gespeichert wird. Diese Information kann wiederum optisch ausgelesen werden. Der Nachteil dieser Methode ist jedoch der Verlust der gespeicherten Information. Der Leseprozess erfolgt durch Einstrahlung in die langwellige Bande des (*Z*)-Isomers, welches dadurch zumindest partiell zum (*E*)-Isomer übergeht. Idealerweise wird also der Leseprozess mithilfe einer anderen, nicht optischen Methode durchgeführt. Die Isomere müssen sich also in einer anderen Eigenschaft, wie z.B. ihrer elektrischen Leitfähigkeit, voneinander unterscheiden. Es wird vermutet, dass die Leitfähigkeit des (*Z*)-Isomers

deutlich niedriger ist. Es gibt Berichte über derartige molekulare Schalter, wobei sich Information sowohl elektrochemisch als auch optisch speichern lässt.^{282–285} Auch mehrfach schaltbare Verbindungen, welche z.B. durch Komplexierung von Metallatomen weitere Schalter aufweisen, sind bekannt.^{286,287}

Untersuchungen zur elektronischen Kommunikation von Redoxzentren über Diphenyldiazene und damit zur elektrischen Leitfähigkeit sind jedoch relativ selten. Eine Untersuchung von Yin *et al.* mit Rutheniumvinyl-Komplexen beschränkt sich nur auf die Messung der Cyclovoltammogramme.²⁸⁸ Auch die über Terpyridin-Liganden angebotenen Ru(II)-Komplexe von Yutaka, Kurihara und Nishihara wurden lediglich anhand der elektrochemischen Eigenschaften charakterisiert.²⁸⁹ Ein asymmetrisches System mit einem Dimethylamino-Substituenten auf der einen und einem C_{60} -Redoxzentrum auf der anderen Seite wurde ebenfalls nur mithilfe voltametrischer Methoden charakterisiert.²⁹⁰ Von den „klassisch“ für die Untersuchung von elektronischer Kommunikation eingesetzten Redoxzentren wie Rutheniumalkinyl- und Eisenalkinyl-Komplexen, Ferrocenen oder auch Triaryl- und Trialkylamin-Verbindungen sind nach bestem Wissen keine Untersuchungen bekannt.

Nur die Systeme von Launay *et al.* mit Pentaamminruthenium(II)-Komplexen wurden auf *IVCT*-Banden untersucht.²⁸⁶ Die starke Überlappung mit *LMCT*-Banden macht eine Interpretation jedoch unmöglich. Ähnliche Probleme treten bei den Untersuchungen von Bayly *et al.* auf.²⁹¹ Eine Interpretation der langwelligen elektronischen Banden wird jedoch aufgrund von Überlagerungen mit anderen Banden erschwert, so dass unklar ist, ob eine der Banden *IVCT*-Charakter aufweist. Deutlich häufiger sind direkte Untersuchungen von Filmen, welche mithilfe von Ankergruppen auf Oberflächen fixiert sind. Die Vielzahl der Systeme, der Redoxzentren und der Untersuchungsmethoden zu erfassen würde jedoch den Umfang dieser Arbeit sprengen und ist dabei auch nur von geringer Relevanz für die hier vorgestellten Untersuchungen. Als Beispiel seien Arbeiten von Hiroshi bzw. Ledoux genannt.^{292–294} Es sind auch Beispiele für metallorganische Diphenyldiazen-haltige Filme bekannt, welche von Gherab *et al.* untersucht wurden.²⁹⁵

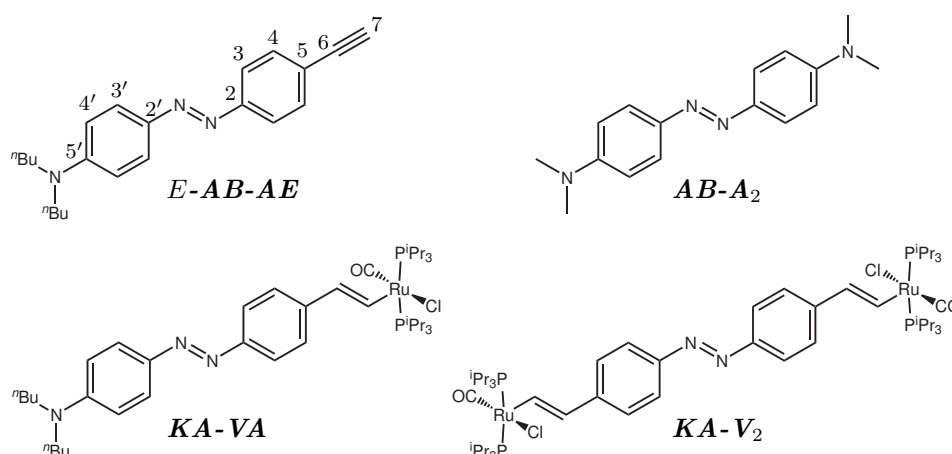
Die Untersuchungen in diesem Kapitel sollen zunächst dazu dienen, die Serie der Diphenylethene durch die isoelektronischen Diphenyldiazene zu vervollständigen. Die Substitution von *C*-Atomen im Brückenliganden durch Heteroatome hat oft einen gravierenden Einfluss auf die Stärke der Kommunikation zwischen den verbrückenden Termini. So führt z.B. der Ersatz von Phenyl- durch Thiophenringe in einer Serie Diarylamino-substituierter Biphenyl-/Bis(thiophenyl)- und Diphenylethen/Bis(thiophenyl)ethen-verbrückten Systemen zu einer Verdopplung der H_{ab} -Werte.^{296,297} Die Erhöhung der

Wechselwirkung in Thiophen-Systemen wird auf die relativen Energien der Molekülorbitale von Brückenliganden und Redoxzentren und auf die geringere Aromatizität der Heterocyclen zurückgeführt.^{37,296–298} Nur wenn die Energien der Grenzorbitale von Metall und Brückenligand energetisch vergleichbar sind, kann effektive Kommunikation erfolgen. Die Substitution der zentralen C=C-Bindung verspricht einen interessanten Einblick in die elektronische Struktur der Verbindungen. Des Weiteren wird hier einer der seltenen Fälle einer gemischtvalenten Verbindung mit sowohl anorganischen als auch organischen Redoxzentren untersucht. Dieser direkte Vergleich zwischen Amin- und Rutheniumvinyl-Redoxzentren ermöglicht ein besseres Verständnis der Rutheniumvinyl-Komplexe selbst und ermöglicht Einblicke zur Art der Wechselwirkung über den Brückenliganden.

3.2. Synthese und Charakterisierung

Die hier besprochenen Verbindungen sind in Schema 3.1 zusammengestellt. Die Synthese der Verbindung **KA-V₂** wurde von Dr. Mikhail Butovsky durchgeführt und ist anderweitig beschrieben.²⁹⁹ Hier werden lediglich die Daten von **KA-V₂** besprochen, die zur Vervollständigung der Charakterisierung bzw. zum Vergleich mit den anderen Verbindungen bestimmt wurden. Die Synthese und Charakterisierung von **E-AB-AE** wurde in der Arbeitsgruppe von Jean-Luc Fillaut durchgeführt.^{295,300} Im Rahmen einer Studie über die Photoisomerisierung von (*E*)-Diphenyldiazenen wurde diese Verbindung zur Darstellung und Untersuchung von Rutheniumvinyl-Komplexen zur Verfügung gestellt.

Schema 3.1: In dieser Arbeit untersuchte Dialkylamino- und Rutheniumvinyl-substituierte Diphenyldiazene.



3.2.1. Synthese der unterschiedlich substituierten Diphenyldiazene

Die Synthese der Verbindung **AB-A₂** ist mehrfach in der Literatur erwähnt.^{301–303} Hocheffiziente Synthesen wie die katalytische Oxidation von N,N-Dimethyl-4-phenylen-diamin mit Sauerstoff und auf TiO₂ immobilisierten Gold-Nanopartikeln wurden z.B. von Girrane *et al.* publiziert.^{304,305} Der einfachste Weg zu dieser Verbindung erschien jedoch die Eintopf-Synthese durch Oxidation mit CuSO₄·5 H₂O und KMnO₄.³⁰⁶ Auf diese Weise kann aus N,N-Dimethyl-1,4-phenyldiamin nach 48 h Rühren und einer chromatographischen Reinigung über SiO₂ (*E*)-1,2-Bis(4-(dimethylamino)phenyl)diazen (**AB-A₂**) in 20 % Ausbeute isoliert werden.

Der Komplex **KA-VA** wird, wie bei den Diphenylethenen ausführlicher beschrieben (Abschnitt 2.2.2 auf Seite 28), durch Hydorruthenierung des Alkins *E*-**AB-AE** in CH₂Cl₂ in 86 % Ausbeute erhalten. Die Reinigung erfolgt durch Kristallisation einer konzentrierten Lösung durch Übersichten mit MeOH. Die daraus resultierenden Kristalle sind für eine röntgenographische Bestimmung der Molekülstruktur im Kristall geeignet, welche in Abschnitt 3.2.3.1 auf Seite 133 diskutiert wird. Alle Verbindungen weisen die typische dunkelrote Färbung der (*E*)-Diphenyldiazene auf. Diese ist intensiver als die Rotfärbung der Vinylkomplexe und überdeckt diese im Falle von **KA-VA** und **KA-V₂**. Beide Verbindungen sind auch in Lösung an Luft stabil, sollten jedoch unter Luftausschluss gelagert werden. Sie lösen sich gut in chlorierten oder aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie in THF. Die Vinylkomplexe sind in Diethylether und Hexan wie auch in Alkoholen oder Wasser nur wenig löslich.

3.2.2. NMR-spektroskopische Charakterisierung

Die Verbindungen wurden mithilfe ihrer NMR-Daten identifiziert. Da für **AB-A₂** alternative Synthesemethoden existieren, ist zur Identifizierung ein Vergleich mit den ¹H-NMR-Literaturdaten ausreichend.³⁰³ Sie sind zum Vergleich mit den anderen Verbindungen ebenfalls in die Tab. 3.1 auf der nächsten Seite aufgenommen. Die Übereinstimmung mit diesen Werten ist sehr gut. In den ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen werden wiederum die typische Signale eines AA'BB'-Spinsystems beobachtet, welche daher durchgängig mit der Bezeichnung als Dubletts von Multipletts versehen werden.

Die Protonen in *meta*-Stellung zum starken +*M*-Donor –NR₂ sind durchgehend zu hohem Feld verschoben. Durch die stärkere Abschirmung der entsprechenden δ[–]-geladenen *ortho*-Protonen, werden diese stark tieffeldverschoben beobachtet. Die zentrale Azogruppe zeigt ebenso wie der Rutheniumvinyl-Substituent kaum Einflüsse im Ver-

gleich zum R₂N-Substituenten. Dies ist in vollkommener Übereinstimmung mit dem für Vinylkomplexe des Rutheniums beobachteten Verhalten.^{2,61}

Tabelle 3.1.: ¹H-NMR-Daten der unterschiedlich substituierten Diphenyldiazene; δ in ppm; Kopplungskonstante J in Hz.

	Vinyl- H_α	Vinyl- H_β	H_4	H_3	H'_3	H'_4
	δ (M, $^3J_{H-P}$)	δ (M, $^3J_{H-H}$, $^4J_{H-P}$)	δ	δ (M, $^3J_{H-H}$)	δ	δ (M, $^3J_{H-H}$)
AB-A₂					7,81	6,76 (dm, 9,1)
KA-VA	9,23 (d)	6,44 (dt, 13,3, 2,1)	7,32	8,18 (dm, 9,4)	8,27	6,58 (dm, 9,3)
KA-V₂	9,03 (dt, 1,0)	6,13 (dt, 13,5, 2,0)	7,13	7,69 (dm, 8,5)		

Die Zuordnung der Signale sowohl aus der ¹H-NMR- als auch der ¹³C-NMR-Spektroskopie ist mithilfe der HMBC- und HSQC-Messungen eindeutig möglich. Alle Signale der Rutheniumvinyl-Einheit zeigen keine auffällige Abhängigkeit von der Art des Substituenten in 4'-Position, das heißt ob es sich um einen R₂N- (**KA-VA**) oder um einen Rutheniumvinyl-Substituenten handelt (**KA-V₂**). Sowohl die chemischen Verschiebungen als auch die Kopplungskonstanten sind absolut vergleichbar mit den Rutheniumvinyl-Komplexen der Diphenylethene im vorhergehenden Kapitel (Tab. 2.10 auf Seite 32).

Tabelle 3.2.: ¹³C-NMR- und ³¹P-NMR-Daten der unterschiedlich substituierten Diphenyldiazene; ^a: Triplet; ^b: Virtuelles Triplet; δ in ppm; Kopplungskonstante J in Hz.

	CO	Vinyl- C_α	Vinyl- C_β	P(CH(CH ₃) ₂) ₃		³¹ P-NMR
	δ ($^2J_{C-P}$) ^a	δ ($^2J_{C-P}$) ^a	δ ($^3J_{C-P}$) ^a	CH	CH ₃	δ
	δ (J_{C-P}) ^b					
KA-VA	203,6 (13,0)	155,2 (10,9)	135,0 (3,4)	24,8 (9,8)	20,4 20,0	39,2
KA-V₂	203,2 (13,0)	157,9 (10,9)	134,4 (3,3)	25,0 (9,9)	20,1 19,8	39,1

Die aufgrund von elektronischen Substituenteneinflüssen beobachteten Verschiebungen entsprechen genau dem erwarteten Verhalten. Die Stickstoffsubstituenten, also die Azogruppe und der Dialkylamino Rest, bewirken in *ipso*-Position ($C_{2/2'}$ bzw. $C_{5'}$) eine starke Tieffeldverschiebung. Nur bei den R₂N-substituierten Verbindungen nivellieren sich diese Effekte für z.B. das Kohlenstoffatom C_2 . Durch die stärkere Abschirmung des starken +*M*-Donors in *para*-Stellung wird das Signal von C'_2 bei den Verbindungen **KA-VA** und **AB-A₂** bei ≈ 144 ppm anstatt bei ≈ 150 ppm beobachtet. Wieder zeigt sich der geringe +*M*-Einfluss des Vinylsubstituenten. Lediglich die C_5 -Kohlenstoffe in *ipso*-Stellung werden durch Effekte wie Elektronegativität bzw. magnetische Anisotropie der Doppelbindung entschirmt und wie üblich (vgl. Tab. 2.9 auf Seite 32) bei ca.

140 ppm beobachtet. Einflüsse auf die anderen C-Atome im Ring (C_4 , C_3 , C_2), wie sie für + M -Donoren typisch sind, fehlen.

Tabelle 3.3.: ^{13}C -NMR-Daten der unterschiedlich substituierten Diphenyldiazen; δ in ppm; Kopplungskonstante J in Hz.

Verbindung	Vinylphenyl C-Atome				Aminophenyl C-Atome			
	C_5	C_4	C_3	C_2	C'_2	C'_3	C'_4	C'_5
	δ (M, $^4J_{\text{C-P}}$)	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ
AB-A₂					143,1	122,9	110,7	150,5
KA-VA	139,9 (t, 2,0)	124,6	123,8	151,1	144,6	125,5	111,6	150,1
KA-V₂	140,7 (t, 2,1)	124,5	123,5	150,0				

3.2.3. Einkristallstrukturanalyse

3.2.3.1. Molekülstruktur von KA-VA im Kristall

Die Verbindung **KA-VA** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$. Die acht Positionen $\pm(x, y, z)$, $\pm(-x + \frac{1}{2}, -y, z + \frac{1}{2})$, $\pm(-x, y + \frac{1}{2}, -z)$ und $\pm(x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2})$ sind alle jeweils nur halb besetzt, was zu einer starken Fehlordnung der Struktur führt. Wie in Abb. 3.2 gut zu erkennen ist bestehen zwei Möglichkeiten bezüglich der Anordnung der N=N- und Vinyl-C=C-Doppelbindungen.

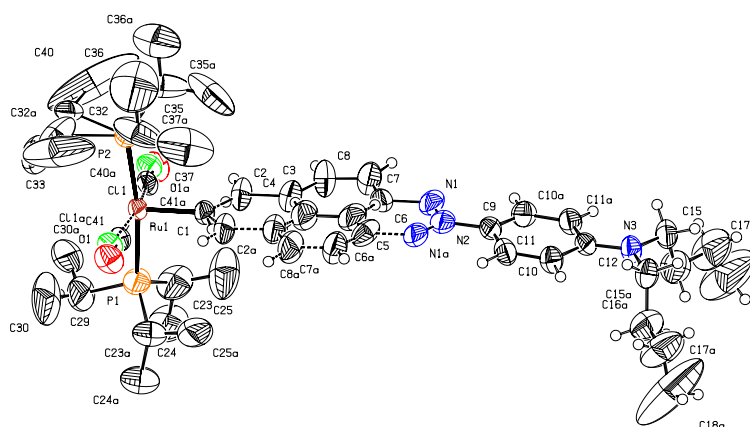


Abbildung 3.2.: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **KA-VA** im Kristall auf einem 50 % Wahrscheinlichkeitslevel; die Wasserstoffatome der P^iPr_3 -Liganden wurden der Übersichtlichkeit halber nicht mit abgebildet.

Dadurch können auch die Phenylringe sowie die Isopropylgruppen am Phosphoratom *P2* im Kristall zwei unterschiedliche Positionen einnehmen. Dies führt dazu, dass die Positionen aller Atome, welche in der Nähe der *Ru1–N2–N3*-Achse liegen, nicht exakt bestimmbar sind. Die jeweils äquivalenten Atome der beiden asymmetrischen Einheiten besetzen sehr ähnliche Positionen, eine exakte Zuordnung wäre demzufolge willkürlich. Dadurch entsprechen die Bindungslängen hier keinen chemisch sinnvollen Werten. Derartige Fehlordnungen sind bei Diphenyldiazenen nicht ungewöhnlich und wurden in ähnlicher Weise auch von Harada *et al.* beobachtet.³⁰⁷ Auch die Struktur des (*E*)-**1,2-AB** ((*E*)-1,2-Diphenyldiazen) weist zumeist mehrere Fehlordnungen im Kristall auf und konnte erst durch Brown zufriedenstellend gelöst werden.^{269,271,308} Für den Komplex **KA-VA** war es daher nicht möglich, eine Lösung für die beiden unterschiedlich angeordneten Moleküle im Kristall zu finden. Für das Gitter ist die Ausrichtung des Phenylringes nicht entscheidend, lediglich die beiden sperrigen Dibutylamino- und RuCl(CO)(P^{*i*}Pr₃)₂-Substituenten sitzen auf festen Positionen.

Tabelle 3.4.: Übersicht über die wichtigsten Bindungslängen und -winkel in der Molekülstruktur von **KA-VA**.

Bindungslängen							
Diphenyldiazen		Vinylbindung		Komplex			
d_{N1-N2}	1,163(11)	d'_{C1-C2}	1,382(14)	Ru-C $_{\alpha}$	d_{Ru1-C1}	1,993(6)	
l_{N1-C6}	1,500(14)	l'_{C2-C3}	1,473(16)	Ru-Cl	$d_{Ru1-Cl1}$	2,501(7)	
q	-12,2	q'	30,0	Ru-P	d_{Ru1-P1}	2,391(2)	
NBu ₂ -Teil					d_{Ru1-P2}	2,4004(19)	
l_{N2-C9}	1,423(9)	l'_{N3-C12}	1,358(9)	C \equiv O	d_{C19-O1}	1,14(3)	
q	6,7	q'	28,9		$d_{Ru1-C41}$	1,76(2)	
Bindungs- und Torsionswinkel							
N=N-Bindung			Vinylbindung				
$\theta_{C6-N1-N2-C9}$			6,7(8)		$\theta'_{Ru1-C1-C2-C3}$		2,5(9)
ϕ			-1,0(10)		ϕ'		0,6(12)
φ			8,7(5)		$\phi_{C41-Ru1-C1-C2}^{CO}$		-7,0(10)
					$d_{Ru1 \cdots \{Cl1-P1-P2-C19\}}$		0,1769(4)

Aus diesem Grund sind auch die Bindungslängen im Bereich des RuCl(CO)(P^{*i*}Pr₃)₂-Fragments durchaus im Bereich der Werte, wie sie üblicherweise beobachtet werden (vgl. Abschnitt 2.2.3.1 auf Seite 35). Die Bindungslängen der Vinylbindung und beider Phenylringe sind jedoch lediglich der Form halber in Tab. 3.4 aufgenommen; eine Interpretation oder Diskussion dieser Werte ist aufgrund der Fehlordnung nicht sinnvoll. Hervorzuheben

ist aber die Geometrie des Amino-Substituenten *N*3, dessen Diskussion sinnvoll erscheint und aus der sich Implikationen hinsichtlich der elektronischen Struktur des Moleküls ergeben. So befindet sich das Stickstoffatom nur 0,034(6) Å oberhalb einer aus den Atomen *C*12, *C*15 und *C*15a gebildeten Ebene. Die Winkel $\angle_{C12-N3-C15} = 121,6(3)^\circ$ und $\angle_{C15-N3-C15a} = 116,7(5)^\circ$ sind beide deutlich größer als der Tetraederwinkel. Beides sind Indizien für eine veränderte Hybridisierung des Stickstoffatoms. Auch der etwas verkürzte *N*3–*C*15-Bindungsabstand (1,456(7) Å) bzw. der stark verkürzte *N*3–*C*12-Abstand (1,358(9) Å) bestätigen,ⁱ dass das *N*3-Stickstoffatom *sp*² hybridisiert ist und das besetzte *p*-Orbital in starker Konjugation mit dem Diphenyldiazen steht.

Das Packungsmuster im Kristall ist trotz der Fehlorderungen erhalten. Wie bei den Diphenylethen-Komplexen mehrfach beschrieben, führen H-Brückenbindungen von acidischen Protonen zu Lewis-basischen Heteroatomen wie Cl oder O zu einer Ordnung der Struktur. Auch bei **KA-VA** werden derartige intermolekulare Wechselwirkungen im Kristall beobachtet. Sie sind jedoch aufgrund der Packung nicht in der Lage, eine Ordnung der Moleküle herzustellen. Wie im linken Teil der Abb. 3.3 auf der nächsten Seite gut zu erkennen ist, sind die Moleküle entlang der *c*-Achse in einer Art Fischgrätmuster angeordnet. Hier bestehen kurze Kontakte zwischen den PⁱPr₃-Methylprotonen, welche aber auch im Kristall aufgrund der Rotation der Methylgruppen nicht beständig sind. Dennoch weist dieser PⁱPr₃-Ligand keine Fehlordnung auf, da in beiden Anordnungen der *N*1-Atome der gleiche Abstand zu jeweils einer der diastereotopen Methylgruppen existiert. Alle Moleküle einer solchen Schicht zeigen in die gleiche Richtung. In Richtung der *b*-Achse sind diese Schichten übereinander gestapelt, die Richtung ist alternierend.

Es bestehen kurze Kontakte zwischen dem Atom *H*11a in *ortho*-Position zur ⁿBu₂N-Gruppe und den *C*11- oder *O*1-Atomen der Rutheniumvinyl-Einheit. In Anbetracht der hohen Neigung zur Verbrückung der Cl-Atome bei den bisher untersuchten Verbindungen, scheint auch hier eine Cl...H-Bindung wahrscheinlich. Diese Bindung trägt jedoch keineswegs zu einer Destabilisierung einer der beiden fehlgeordneten Anordnungen bei. Ganz im Gegenteil kann diese Bindung sowohl zur oberhalb als auch zur unterhalb liegenden Schicht in gleicher Weise eingegangen werden, was für beide Anordnungen die gleiche Stabilisierung zur Folge hat. Wie links in Abb. 3.3 auf der nächsten Seite zu erkennen ist, wird durch die gesamte Anordnung der Schichten eine Fehlordnung der Phenylringe begünstigt oder zumindest toleriert. Trotz dieser Fehlordnung der Moleküle im Kristall erreicht der *R*-Faktor einen akzeptablen Wert von 0,0725 (Tab. A.13 auf

ⁱ $d(C_{sp^3}-N_{sp^3}) = 1,469 \pm 0,014 \text{ \AA}; d(C_{ar}-N_{sp^2}R_2) = 1,371 \pm 0,016 \text{ \AA} \text{ vs. } d(C_{ar}-N_{sp^3}R_2) = 1,426 \pm 0,011 \text{ \AA}^{168}$

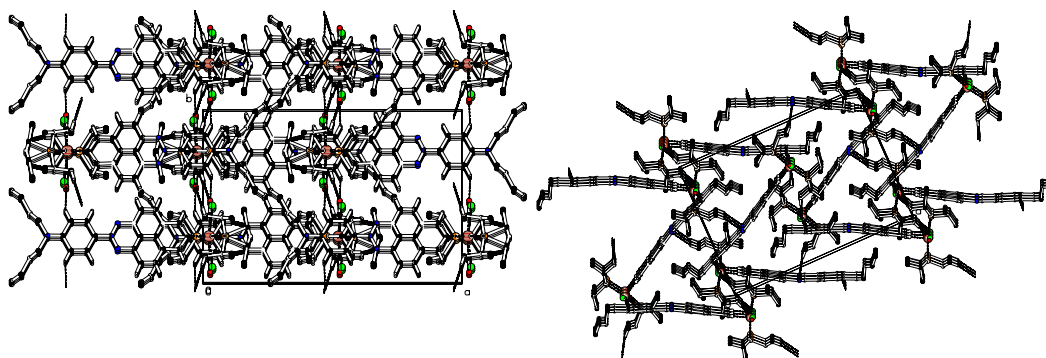


Abbildung 3.3.: Darstellung der Packungsdiagramme im Kristall von **KA-VA**; *links*: Intermolekulare Kontakte; *rechts*: Packungsbild entlang der *c*-Achse (Wasserstoffatome wurden zur Verbesserung der Übersichtlichkeit ausgespart).

Seite 378), wodurch die Identität der vorgeschlagenen Molekülstruktur als bestätigt angesehen werden darf.

3.2.4. Spektroskopische Untersuchungen

3.2.4.1. IR-spektroskopische Charakterisierung

Die IR-Spektren der drei untersuchten Diphenyldiazene bestätigen die Struktur der einzelnen Verbindungen. Die Position der Carbonylbanden unterscheidet sich mit Werten von 1902 cm^{-1} für **KA-VA** bzw. 1908 cm^{-1} für **KA-V₂** deutlich. Wie bei den oben besprochenen Diphenylethen-verbrückten Komplexen beschränkt sich diese Differenz auf die Festkörper, wie die in Lösung beobachteten Werte von 1913 cm^{-1} für **KA-VA** und 1914 cm^{-1} für **KA-V₂** zeigen (Abschnitt 3.3.2 auf Seite 148). Aus den stark unterschiedlichen Werten für die beiden Komplexe im Festkörper lassen sich folglich keine Rückschlüsse auf einen Einfluss der sukzessiven Substitution der Ruthenium-vinyl-Komplexeinheiten durch Dialkylamino-Einheiten ziehen. Der Vergleich der in $\text{ClH}_2\text{CCH}_2\text{Cl}$ / NBu_4PF_6 -Lösung gemessenen Werte von **KA-V₂** mit denen von **KS-E** lässt jedoch auf einen geringfügigen Akzeptorcharakter der N=N-Bindung schließen. Die Wellenzahl der Carbonylbande liegt um 3 cm^{-1} höher als bei dem Diphenylethen-verbrückten Komplex **KS-E**.

Aufgrund der sukzessiven Substitution der R_2N -Gruppen durch Rutheniumvinyl-Komplexeinheiten beim Übergang von **AB-A₂** zu **KA-V₂** kann im Bereich der $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Schwingungen eine Zuordnung des Bandencharakters erfolgen. Zusätzliche Unterstützung erfährt diese Zuordnung durch quantenchemische Rechnungen (*vide infra*). Auch der Ver-

Tabelle 3.5.: Peakmaxima der *IR*-Spektren von **KS-E** und der unterschiedlich substituierten Diphenyldiazene; ^a: Keine ν_{C-N} -Anteile der Schwingungen; ^b: Zusätzlicher $\nu_{N=N}$ -Schwungsanteil bei allen $\nu_{C=C}$ -Schwingungen. ^c: In $\text{ClH}_2\text{CCH}_2\text{Cl}/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ -Lösung gemessene Werte.

Zuordnung	IR-Spektroskopie			
	KS-E ^a	KA-V₂	KA-VA ^b	AB-A₂
	$\tilde{\nu}$ in cm^{-1}	$\tilde{\nu}$ in cm^{-1}	$\tilde{\nu}$ in cm^{-1}	$\tilde{\nu}$ in cm^{-1}
ν_{CO}^c	1911 (vs)	1914 (vs)	1913 (vs)	
ν_{CO}	1906 (vs)	1908 (vs)	1902 (vs)	
$\nu_{C=C_{Ph,v}}, \nu_{C-N}, \delta_{C-H}$	1600 (s)	1591 (w)	1595 (s)	1593 (w)
	1569 (s)	1567 (w)	1571 (s)	
			1557 (m)	1555 (w)
	1540 (s)	1535 (s)	1541 (m)	
	1509 (w)			
$\nu_{C=C}, \nu_{C-N}, \delta_{C-H}$			1513 (s)	1513 (s)
$\delta_{as,CH_3(P^iPr_3)}$	1456 (m)	1458 (w)	1459 (m)	
$\delta_{CH_3(NMe_2)}$				1439 (m)
$\nu_{C-N}, \nu_{C\approx C}, \delta_{CH_3}$			1363 (s)	1363 (s)
$\delta_{C-H}, \nu_{C\approx C}$	1157 (m)	1141 (m)	1135 (m)	
ν_{C-N}, δ_{CH_3}			1147 (s)	1147 (s)
				1067 (s)
$\delta_{CH_3(P^iPr_3)}$	1091 (w)	1093 (w)	1094 (w)	
	1058 (w)	1058 (w)	1056 (w)	
	1025 (w)	1025 (w)	1026 (m)	

gleich zu dem (*E*)-Diphenylethen-verbrückten Komplex liefert nützliche Details, weshalb die Daten zum Vergleich noch einmal in Tab. 3.5 aufgenommen wurden. Die Substitution der zentralen C=C- durch eine N=N-Doppelbindung führt zu einer Rotverschiebung aller Banden, welche eine Kopplung zu dieser Schwingung aufweisen. So verschiebt sich die Schwingung bei 1600 cm^{-1} in **KS-E** um 9 cm^{-1} rot auf 1591 cm^{-1} bei **KA-V₂**. Auch bei der Schwingung bei 1540 cm^{-1} ist ein etwas geringerer Rotshift der Banden zu erkennen. Die im *IR* wenig intensive symmetrische N=N-Streckschwingung kann bei keiner der hier untersuchten Verbindungen nachgewiesen werden, im Raman-Spektrum von **KA-V₂** tritt sie hingegen bei 1433 cm^{-1} auf (Tab. 2.18 auf Seite 61).

Keine derartige Verschiebung wird dagegen für die Bande bei 1569 cm^{-1} beobachtet. Dieser Bande wurde bei den Diphenylethenen überwiegend $\nu_{C_v=C_v}$ -Charakter zugewiesen. Des Weiteren wird für die rein organische Verbindung **AB-A₂** keine der Vinyl-Schwingung entsprechende Bande bei $1560\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$ beobachtet, was die Zuordnung

als Vinylbande zusätzlich unterstützt. Bei den Dialkylamino-substituierten Verbindungen **AB-A₂** und **KA-VA** werden jeweils bei $\tilde{\nu} = 1513 \text{ cm}^{-1}$ Schwingungen beobachtet. Ihr Fehlen bei **KA-V₂** und die identische Wellenzahl bei beiden Dialkylamino-Verbindungen lässt den Schluss zu, dass sie Beiträge von $\nu_{C-N_{R_2N}}$ -Schwingungen aufweisen. Für **KA-VA** werden aufgrund der niedrigeren Symmetrie etwa doppelt so viele Schwingungen im Bereich von 1500 cm^{-1} bis 1600 cm^{-1} beobachtet wie in den symmetrisch substituierten Komplexen. Es treten Schwingungen auf, welche jeweils beiden symmetrischen Analoga, **KA-V₂** und **KA-VA**, entsprechen. Die starke Kopplung der Schwingungen im Diphenyldiazen-Gerüst scheint demzufolge reduziert zu sein.

Weiterhin lassen sich die typischen C–H-Deformationsschwingungen der PⁱPr₃- ($\tilde{\nu} \approx 1456\text{--}1459 \text{ cm}^{-1}$) und der entsprechenden NMe₂-Gruppen ($\tilde{\nu} = 1439 \text{ cm}^{-1}$) zuordnen. Die ν_{C-N} -Schwingung der R₂N-Funktionen tritt bei beiden Verbindungen als scharfe Bande bei 1363 cm^{-1} auf. Der deutlichste Einfluss durch die Einführung der Azogruppe wird beim Vergleich der δ_{C-H} , $\nu_{C\approx C}$ -Schwingung bei 1157 cm^{-1} ersichtlich. Die Substitution der HC=CH- durch die N=N-Gruppe hat einen Rotshift von 16 cm^{-1} (**KA-V₂**) zur Folge, da hier im Gegensatz zu **KS-E** keine Kopplung zu $\delta_{C-H_{e,v}}$ -Schwingungen besteht. Die Zuordnung der Schwingungen erlaubt eine weitgehende Bestätigung der Struktur. Die Einflüsse der Substituenten sind, wie schon bei der NMR-Spektroskopie, teilweise sehr gering und erlauben keine Interpretation der Donor- bzw. Akzeptor-Eigenschaften.

3.2.4.2. UV/Vis-spektroskopische Charakterisierung

Die Absorptionsspektren der Diphenyldiazene zeigen starke Ähnlichkeiten mit denen der zuvor besprochenen Diphenylethene. Sie weisen zumeist drei Banden auf, wobei die A- und die B-Bande denen der Diphenylethene entsprechen.ⁱⁱ Von Beveridge und Jaffé wird der A-Bande überwiegend $^1B \leftarrow ^1A$ -Charakter zugeordnet.³⁰⁹ Aufgrund der Heteroatome in der Brücke wird bei den Diphenyldiazenen die Entartung der 1G -Zustände aufgehoben, was dazu führt, dass dieser dem $^1B_{2u} \leftarrow ^1A_{1g}$ des Benzols entsprechende Übergang ($^1G^- \leftarrow ^1A$) mit geringer Intensität auf der hochenergetischen Seite der A-Bande auftritt. Der B-Bande liegt ein Übergang mit $^1H^+ \leftarrow ^1A$ -Charakter zugrunde, welcher dem $^1B_{1u} \leftarrow ^1A_{1g}$ -Übergang des Benzols entspricht. Diese Bande ist auf lokalisierte Übergänge in den Phenylringen zurückzuführen.³¹⁰ Ihre Energie ist daher relativ empfindlich gegenüber einer Substitution an den Phenylringen und verschiebt sich deutlich hypsochrom bei Einfachsubstitution mit starken Akzeptorsubstituenten wie -NO₂ in *para*-Position ($\Delta\tilde{\nu} = 2300 \text{ cm}^{-1}$ bezogen auf (E)-**1,2-AB**). Eine noch stärkere

bathochrome Verschiebung wird beim Einführen eines Donorsubstituenten wie $-\text{NMe}_2$ beobachtet ($\Delta\tilde{\nu} = -4500 \text{ cm}^{-1}$).³¹¹

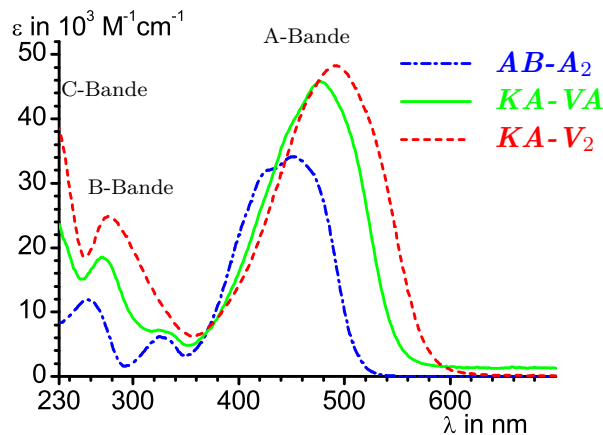


Abbildung 3.4.: UV/Vis-Spektren der Diphenyldiazone in CH_2Cl_2 .

Im Gegensatz dazu wird die A-Bande sowohl durch Donor- als auch durch Akzeptorsubstituenten stark zu höherer Energie verschoben ($\Delta\tilde{\nu} = -1400 \text{ cm}^{-1}$ bzw. -7000 cm^{-1} für $-\text{NO}_2$ bzw. $-\text{NMe}_2$). Eine zweite Substitution in 4'-Position führt zu einem deutlich schwächeren Shift ($\approx 25\text{--}30\%$) in die gleiche Richtung.^{311,312} Beim Abkühlen auf 4,7 K wird eine Schwingungsstruktur der Bande sichtbar, welche auf die symmetrischen $\text{N}=\text{N}$ -Streck- und $\text{N}=\text{N}-\text{Ph}$ -Deformationsschwingungen bei 1342 cm^{-1} bzw. 220 cm^{-1} zurückzuführen sind (für die angeregten Zustände).¹⁰⁹ Die geringe Intensität des 0–0-Übergangs der Bande ist ein Indiz für die zugrunde liegende geringe vibronische Kopplung der beiden Zustände. Dies ist zum einen dafür verantwortlich, dass eine Schwingungsstruktur für das unsubstituierte Diphenyldiazon erst bei sehr niedrigen Temperaturen erkennbar wird. Zum anderen ist es ein Indiz für die starke strukturelle Änderung bei der Anregung, welche letztendlich dazu führt, dass eine photochemische Isomerisierung zum (Z)-1,2-AB möglich ist.

Zusätzlich zu den bisher erwähnten, den Diphenylethenen vergleichbare Banden, wird noch ein weiterer Übergang beobachtet. Er hat ${}^1U \leftarrow {}^1A$ -Charakter und entspricht dem verbotenen $n-\pi^*$ -Übergang. Diese $n-\pi^*$ -Bande weist die gleiche Polarisationsrichtung wie die Hauptkomponente der A-Bande auf. Sie wird mit relativ hohen Intensitäten von ca. $500 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ beobachtet, da sie sich von der benachbarten $\pi-\pi^*$ -Bande mithilfe der asymmetrischen „out-of-plane“-Schwingung Intensität borgt.^{310,313} Daher bleibt

ⁱⁱZur Bezeichnung der Banden vgl. Fußnote vi auf Seite 63.

diese Bande auch bei niedrigen Temperaturen unstrukturiert und gewinnt mit sinkendem energetischen Abstand zur A-Bande an Intensität. Ihre Position ist nur geringfügig von der Art der Substituenten in *para*-Position abhängig ($\Delta\tilde{\nu} = 1450 \text{ cm}^{-1}$ bzw. -450 cm^{-1} für $-\text{NO}_2$ bzw. $-\text{OEt}$), was dazu führt, dass die Bande bei den Amin-Verbindungen von der A-Bande überdeckt wird.

Tabelle 3.6.: Elektronische Übergänge der unterschiedlich substituierten Diphenyldiazene; λ_{max} in nm, $\tilde{\nu}_{max}$ in cm^{-1} , ϵ_{max} in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, * durch *NLCF* ermittelte Werte; ^a: In Dioxan gemessen s. Lit.:³¹²; zur Bezeichnung der Banden vgl. Fußnote vi auf Seite 63.

	B-Bande			Zwischenbande			A-Bande		
	$\pi-\pi^*_{(Ph)}$			$\pi-\pi^*_{(Ph)}$			$n-\pi^*_{(N=N)}, \pi-\pi^*, LMCT$		
	λ_{max}	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	λ_{max}	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	λ_{max}	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})
AB-A₂	257	38900	(11900)	324*	30900	(5800)	451	22200	(34100)
KA-VA	273*	36700	(16600)	326*	30700	(5100)	478	20900	(44500)
KA-V₂	278*	36000	(24800)				492	20300	(48300)
AB-A₂ ^a	257	38850	(12200)	325	30800	(6000)	423	23650	(30100)
							443	22550	(30000)

Das Spektrum von **AB-A₂** ist bekannt,^{312,314} und wurde nur zur Ergänzung auch in CH_2Cl_2 bestimmt. Die Übereinstimmung mit den Daten in Dioxan ist ausgezeichnet und unterstreicht die geringe Lösungsmittelabhängigkeit der elektronischen Spektren der Diphenyldiazene.³¹¹ Wie bei der Dialkylamino-substituierten ist auch bei den Rutheniumvinyl-substituierten Verbindungen keine separierte $n-\pi^*$ -Bande zu erkennen. Die A-Bande der drei Verbindungen setzt sich folglich aus mindestens drei Übergängen zusammen: Die zwei dem Diphenyldiazen zugehörigen Banden mit $n-\pi^*$ - und $\pi-\pi^*$ -Charakter sowie dem *LMCT* der Rutheniumvinyl-Komplexe. Letztere hat üblicherweise eine nur geringe Intensität von $500 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei ca. 510 nm und wird von der intensiven $\pi-\pi^*$ -Bande mit einem ϵ -Wert von ca. $30000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ überdeckt.

Auf der kurzwelligen Seite der A-Bande ist für beide Verbindungen mit Amino-Substituenten (**AB-A₂** und **KA-VA**) eine Schulter zu erkennen. Für diese gibt es unterschiedliche Erklärungsansätze in der Literatur. Der ursprüngliche Ansatz ist der von Haessner und Mustroph, demzufolge der $n-\pi^*$ -Übergang aufgrund des geringen Substituenteneffekts im Gegensatz zur A-Bande ($\Delta\tilde{\nu} \approx -9000 \text{ cm}^{-1}$ bei zweifacher R_2N -Substitution) bei höherer Energie beobachtet wird als der $^1B \leftarrow ^1A$ -Übergang.³¹⁵ Die kurzwellige Schulter entspräche also der $n-\pi^*$ -Bande und die Umkehrung der energetischen Anordnung der Zustände hat einen starken hyperchromen Effekt zur Folge. Durch

eine Kombination verschiedener Donorsubstituenten konnte eine Schwingungsstruktur als Ursache ausgeschlossen werden. Obwohl diese energetische Abfolge der Übergänge mithilfe quantenchemischer Rechnungen auf verschiedenen Levels der Theorie bestätigt wird (unter anderem TDDFT, CASSCF, MP2), so wird dennoch dieser Zuwachs der Bandenintensität auch unter Einbeziehung von Lösungsmittelleffekten nicht zufriedenstellend reproduziert.^{316,317} Auch hier erscheint eine solche Erklärung unlogisch, da eine Rotverschiebung des Bandenmaximums wie auch eine Erniedrigung der Symmetrie durch Substitution mit Rutheniumvinyl-Funktionen einen hyperchromen Effekt der $n-\pi^*$ -Bande zur Folge hätten. Bei **KA-V₂** müsste eine deutlich intensivere, separierte und kurzwellige Bande zu erkennen sein, das Gegenteil ist jedoch der Fall. Vielmehr scheint der zweite Erklärungsansatz von Nepraš, Luňák, Hrdina,³¹⁸ welcher später auch von Mustroph unterstützt wurde,³¹⁹ zutreffend zu sein. Durch starke Donorsubstituenten wird eine verstärkte Planarisierung der Ph–N=N–Ph-Bindung hervorgerufen. Das hat zur Folge, dass nicht nur bei 77 K eine gut aufgelöste Schwingungsstruktur zu erkennen ist, sondern auch bei Raumtemperatur Übergänge in höher angeregte Schwingungsniveaus erkennbar sind. Dies erklärt nun auch das Verschwinden dieser Struktur bei den Rutheniumvinyl-Verbindungen. Obwohl das Absorptionsmaximum der A-Bande für **KA-VA** und **KA-V₂** stärker bathochrom verschoben ist (Tab. 3.6 auf der vorherigen Seite), wird durch die Vinylruthenium-Einheiten die Struktur des Diphenyldiazon-Gerüsts nicht im gleichen Maße beeinflusst wie durch die R₂N-Gruppen. Das hohe Maß an Schwingungsfreiheitsgraden des Rutheniumvinyl-Fragments verhindert, wie schon bei den Neutralverbindungen der Diphenylethene, eine sichtbare Aufspaltung der Banden durch vibronische Kopplungen. An der energetischen Reihenfolge der angeregten Zustände ändert diese zweite Interpretation der Aufspaltung der A-Bande jedoch nichts, sodass die $n-\pi^*$ -Bande weiterhin bei höheren Energien beobachtet wird. Sie wird daher vollständig von der intensiven A-Bande überdeckt.

Bei der B-Bande der drei Verbindungen wird eine deutliche bathochrome Verschiebung beim Übergang von **AB-A₂** zu **KA-V₂** beobachtet. Da diese Bande bei den Rutheniumvinyl-Komplexen von einer intensiven kurzwelligen Bande überlagert wird, kann ihre Position nur mithilfe einer Kurvenanpassung ermittelt werden. Auch hier ist der starke Einfluss des Rutheniumvinyl-Substituenten auf die elektronischen Spektren deutlich erkennbar. Die einfache Substitution führt im Vergleich zu dem starken +M-Donorsubstituenten –NR₂, zu einer weiteren Verschiebung um 2200 cm^{–1}. Die weitere Substitution erhöht diesen Shift noch einmal um 700 cm^{–1} und damit um 30 %. Zusätzlich wird ein starker hyperchromer Effekt beobachtet, welcher dazu führt, dass

die Intensität der B-Bande von **KA-V₂** mehr als doppelt so hoch ist als bei **AB-A₂**. Das gleiche gilt auch für die A-Bande der drei Verbindungen. Ein etwas geringerer bathochromer Shift von 1300 cm⁻¹ und 600 cm⁻¹ unterstreicht den starken Einfluss des Rutheniumvinyl-Substituenten. Auch bei der A-Bande wird ein deutlicher hyperchromer Effekt beobachtet.

Durch diese Effekte wird sowohl bei den Amin- als auch bei den Rutheniumvinyl-substituierten Verbindungen eine weitere Bande bei ca. 325 nm sichtbar. Da sie unabhängig von der Substitution bei beiden Verbindungen mit nahezu unveränderter Energie und Intensität auftritt, ist sie eindeutig einem Übergang innerhalb des Diphenyldiazen-Gerüsts zuzuordnen. Dieser Übergang ist nur geringfügig von der Art des Substituenten abhängig. Der geringe Shift von 200 cm⁻¹ bei einfacher Substitution zeigt, dass es sich um den Übergang handelt, welcher bei (*E*)-**1,2-AB** Teil der A-Bande ist. Damit wird er dem Übergang mit $^1G^- \leftarrow ^1A$ -Charakter zugeordnet. Bei den stark donorsubstituierten Amin- und Rutheniumvinyl-Verbindungen ist er nicht mehr als Teil der A-Bande verdeckt, sondern als eigenständige Bande sichtbar. Bei **KA-V₂** wird dieser Übergang sogar von der intensiven B-Bande verdeckt. Der Rutheniumvinyl-Substituent hat also im Vergleich zum starken +*M*-Donorsubstituenten -NR₂ jeweils eine bathochrome und eine hyperchrome Verschiebung der Banden zur Folge.

3.3. Elektrochemische Untersuchungen

3.3.1. Voltammetrische Untersuchungen

Die drei hier untersuchten Diphenyldiazene weisen jeweils eine Oxidationswelle im Fenster des verwendeten CH₂Cl₂/NBu₄PF₆-Leitelektrolyten auf. Für die Verbindungen **KA-VA** und **KA-V₂** werden zusätzlich noch jeweils eine vollständig irreversible Reduktion bei -2320 mV bzw. -2160 mV gefunden. Aufgrund der Peakströme kann bei **KA-V₂** eine Zuordnung zu einer Einelektronen-Reduktion und bei **KA-VA** zu einer Zweielektronen-Reduktion getroffen werden. Eine Betrachtung der elektrodenkinetischen Parameter wird dadurch erschwert, dass bei beiden Verbindungen die Reduktion an der Grenze des Messbereichs des verwendeten CH₂Cl₂/NBu₄PF₆-Leitelektrolyten liegt. Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten verschmilzt die Reduktionswelle mit dem Anstieg der Zersetzung des Leitelektrolyten, und wird daher vollständig irreversibel. Dies ist auch die Ursache dafür, dass keine Reduktion für das Me₂N-substituierte Diphenyldiazen gefunden wird. Sie liegt außerhalb des elektrochemischen Fensters des Leitelektrolyten. Eine Verbesserung der Reversibilität ist jedoch nicht zu erwarten, da

(Zweielektronen)-Reduktionen bei Diphenyldiazonen generell nicht reversibel sind. Auf der Stufe des Dianions erreichen die zentralen Stickstoffatome eine so hohe Basizität, dass sie Lösungsmittel wie MeCN oder DMF deprotonieren.^{320–322} Eine Messung in anderen Leitelektrolyten verspricht daher keine Verbesserung der Reversibilität.

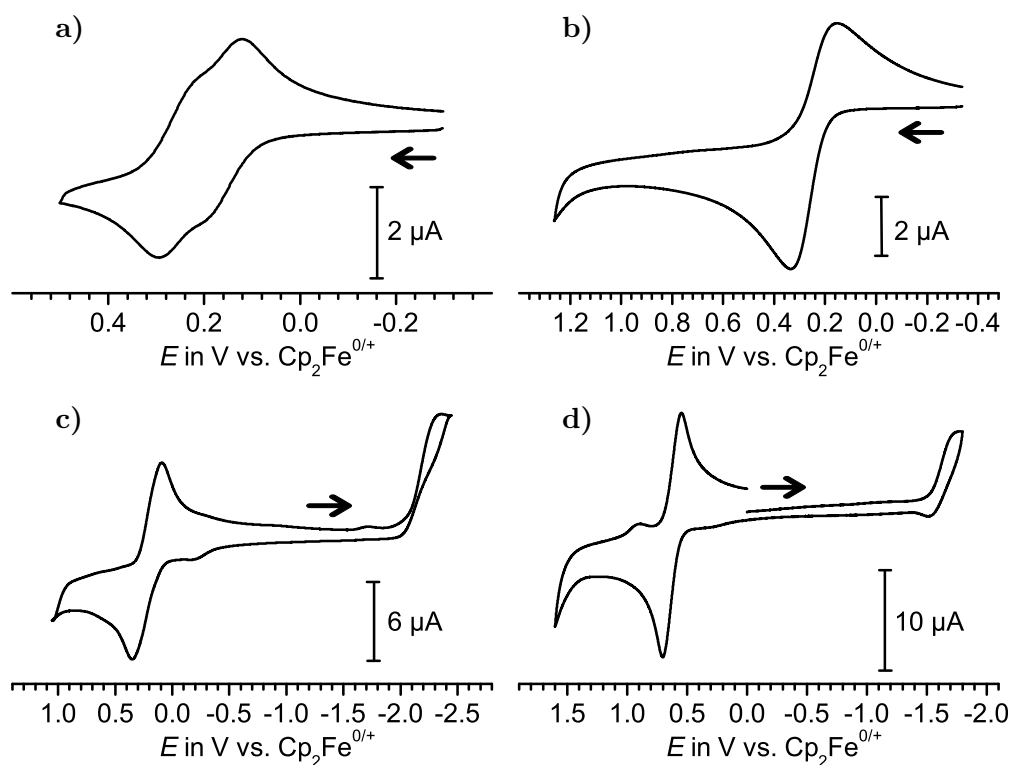


Abbildung 3.5.: Cyclovoltammogramme der zwei Verbindungen **AB-A₂** (a) und **KA-V₂** (b) jeweils bei 200 mV · s⁻¹ und gegen *Fc/Fc⁺* in CH₂Cl₂/NBu₄PF₆ 0,1 mol · L⁻¹; erste Oxidation und Reduktion von **KA-VA** bei 200 mV · s⁻¹ (c) und **KA-V₂** bei 500 mV · s⁻¹ (d).

Auch die einfache Oxidation von Diphenyldiazonen verläuft im Allgemeinen irreversibel, weshalb nur wenige Literaturdaten verfügbar sind. Bei allen diesen Beispielen findet die Redox-Chemie nicht am Diphenyldiazon statt sondern an leicht zu oxidierenden Redoxzentren in der Peripherie der Phenylringe.^{285,289,323} Bei der Diskussion der Oxidationswellen der drei Verbindungen muss in zwei Kategorien unterschieden werden, wie der Blick auf Tab. 3.7 auf Seite 145 verrät. Die R₂N-substituierten Verbindungen **AB-A₂** und **KA-VA** zeichnen sich durch eine hohe Reversibilität aus, wie an den hohen *r*-Werten zu erkennen ist. Bei der Verbindung **KA-V₂** hingegen sind die *r*-Werte relativ niedrig. Sie nehmen sowohl zu niedrigen als auch zu hohen Vorschubgeschwindigkeiten

ab, was gleichzeitig auf chemische Folgeprozesse und eine Hemmung des Elektronentransfers schließen lässt. Letzteres wird auch durch die ΔE_p - und die $\delta E_{p,f}$ -Werte bestätigt. Beide nehmen mit steigender Vorschubgeschwindigkeit deutlich zu. Der Umfang der Steigerung lässt sich nur im Vergleich mit den beiden anderen Verbindungen diskutieren, da eine Korrektur des unkompensierten Widerstands mit den zur Verfügung stehenden Messdaten nicht möglich ist. Die Zunahme der Werte für alle elektrodenkinetischen Parameter ist stärker als zum Beispiel bei **AB-A₂**, was auf einen sehr viel stärker gehemmten Elektronentransfer schließen lässt.

Die R₂N-substituierten Verbindungen zeigen keine starken Abweichungen der r -Werte vom Idealwert 1,0. Lediglich bei **AB-A₂** wird in geringerem Umfang das Verhalten variierender r -Werte beobachtet, die r -Werte durchlaufen hierbei ein Maximum bei $v = 500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Die r -Werte sind jedoch auch bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten im Rahmen der Messgenauigkeit gleich Eins. Im Gegensatz zu den Diphenylethen-verbrückten Verbindungen werden bei **KA-VA** keine systematischen Einflüsse durch eine nicht ideale Elektronentransferkinetik beobachtet. Dies lässt den Schluss zu, dass im Einklang mit den in Abschnitt 2.3 auf Seite 67 dargelegten Beziehungen die Durchtrittsfaktoren α nahe 0,5 sind. Dennoch lassen sich teilweise deutliche Abweichungen vom idealen, Nernstschen Verhalten beobachten. Wiederum ist die Peakstromfunktion der deutlichste Indikator dafür. Sie nimmt bei beiden R₂N-substituierten Verbindungen bei einer 100-fachen Steigerung der Vorschubgeschwindigkeit um $\approx 20\%$ ab. Dies ist vergleichbar mit den Verhältnissen, wie sie für die Diphenylethen-verbrückten Verbindungen erhalten wurden. Die $\delta E_{p,f}$ -Werte sind nahezu unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit, während die ΔE_p -Werte einen deutlichen Trend zu größeren Werten mit steigender Vorschubgeschwindigkeit zeigen. Dies trifft auch auf die Werte zu, welche durch den Vergleich mit dem internen Decamethylferrocen-Standard gegenüber dem internen Widerstand der Elektrolytlösung korrigiert sind. Auch nach dieser Korrektur sind die ΔE_p -Werte deutlich größer, als es einem idealen Verhalten entspricht. Bei beiden R₂N-substituierten Verbindungen wird eine quasireversible Oxidationswelle beobachtet. Der Anstieg der ΔE_p -Werte mit steigender Vorschubgeschwindigkeit weist auf einen kinetisch gehemmten Elektronentransfer hin. Der Übergangszustand der Durchtrittsreaktion ist für beide Teilreaktionen im anodischen und im kathodischen Ast symmetrisch, wie die geringe Abhängigkeit der $\delta E_{p,f}$ -Werte von der Vorschubgeschwindigkeit zeigt. Dies ist zumeist ein Indiz für eine Oxidation, welche mit keiner oder einer nur geringen strukturellen Änderung einher geht.

Tabelle 3.7.: Oxidationspotentiale und elektrodenkinetische Parameter der unterschiedlich substituierten Diphenyldiazene; *: $E_{1/2}$ gegen Ag/AgCl-Pseudoreferenzelektrode, da keine Messdaten zur Referenzierung vorhanden sind.²⁹⁹

1. Oxidationswelle								
	v	$E_{1/2}$	r	ΔE_p		$\delta E_{p,f}$		$i_{p,f} \cdot v^{-1/2}$
	in mV s ⁻¹	in mV		in mV		in mV		in $\mu\text{A} \cdot \text{mV}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$
AB-A₂	20	172	0,96	166	-	126	-	0,207
	50	201	0,97	157	(153)	128	(132)	0,191
	100	204	0,96	165	(155)	131	(133)	0,184
	200	209	0,98	172	(166)	131	(140)	0,176
	500	216	1,00	204	(180)	137	(118)	0,178
	1000	218	0,99	237	(180)	138	(143)	0,170
	2000	224	0,93	299	-	140	(-)	0,159
KA-VA	20	194	1,02	131	(129)	102	(107)	0,844
	50	192	1,04	140	(133)	102	(102)	0,783
	100	193	1,01	155	(137)	108	(106)	0,778
	200	190	1,01	179	(147)	113	(105)	0,761
	500	197	1,03	224	(166)	121	(114)	0,711
	1000	200	0,99	279	(182)	132	(117)	0,693
	2000	200	0,98	360	(192)	142	(109)	0,652
KA-V₂	50	585*	0,74	166	-	80	-	0,557
	100	244	0,74	179	-	83	-	0,538
	200	587*	0,86	290	-	114	-	0,532
	500	599*	0,89	389	-	148	-	0,457
	1000	605*	0,86	474	-	176	-	0,426
	2000	612*	0,80	580	-	208	-	0,400

Anhand der Halbstufenpotentiale ist kein eindeutiger Substituenteneinfluss erkennbar. Die Oxidationspotentiale bei $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ nehmen in der Reihe **KA-VA** < **AB-A₂** < **KA-V₂** zu ($E_{1/2} = 193 \text{ mV} < 204 \text{ mV} < 244 \text{ mV}$). Das Ersetzen eines Dialkylamino- durch einen Rutheniumvinyl-Substituenten hat also keinen jeweils einheitlichen kathodischen Shift zur Folge. Die Einflüsse der Substituenten am Diphenyldiazen scheinen weitestgehend identisch zu sein. Der gemischte Komplex (**KA-VA**) weist das niedrigste Oxidationspotential auf.

Unabhängig von der Zunahme der ΔE_p - und $\delta E_{p,f}$ -Werte mit v ist bei den Verbindungen **AB-A₂** und **KA-VA** eine deutliche Abweichung von den idealen Werten zu erkennen (59 mV bzw. 57 mV). Wie bei den Diphenylethen-Komplexen ist dies auf eine Aufspaltung der Oxidationswelle in zwei Einelektronenwellen zurückzuführen. Auch bei **KA-V₂** konnte der Oxidationswelle, trotz der geringen $\delta E_{p,f}$ -Werte von 83 mV (nicht R_i -korrigierter Wert), mithilfe der Baranski-Methode ein Zweielektronenprozess zugeordnet werden.²⁹⁹ Der Vergleich der experimentellen und R_i -korrigierten $\delta E_{p,f}$ -Werte der anderen beiden Verbindungen zeigt, dass der Einfluss von R_i bei $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ nur sehr gering ist ($\approx 2 \text{ mV}$) und unterhalb der Messgenauigkeit liegt. Eine Verwendung des Wertes zur Abschätzung von $\Delta E_{1/2}$ nach der Methode von Richardson und Taube ist daher gerechtfertigt. Für $\delta E_{p,f} = 83 \text{ mV}$ erhält man daraus eine Halbstufenpotentialaufspaltung von 63 mV (Fußnote ix auf Seite 73). Bei **KA-VA** ($\Delta E_{1/2} = 83 \text{ mV}$) und **AB-A₂** ($\Delta E_{1/2} = 107 \text{ mV}$) bestätigen die Werte den optischen Eindruck einer größeren Aufspaltung der beiden Oxidationsprozesse. Wie auch bei den Diphenylethen-Komplexen unterscheiden sich die aus den ΔE_p -Werten erhaltenen Aufspaltungen wiederum ($\Delta E_{1/2} = 99 \text{ mV}$: **KA-VA**; $\Delta E_{1/2} = 114 \text{ mV}$: **AB-A₂**),ⁱⁱⁱ die Aufspaltung steigt jedoch ebenfalls mit steigender Anzahl an Amin-Substituenten. Eine genauere Analyse der Halbstufenpotentialaufspaltung muss jedoch mithilfe einer digitalen Simulation erfolgen.

3.3.1.1. Digitale Simulation der Cyclovoltammogramme

Der durch die Abschätzung der $\delta E_{p,f}$ -Werte prognostizierte Trend bestätigt sich bei der digitalen Simulation der Cyclovoltammogramme der Diphenyldiazene. Die Halbstufenpotentialaufspaltung von **AB-A₂** ist mit 88 mV deutlich größer als die von **KA-VA** mit 58 mV. Wie schon aus der Abhängigkeit der ΔE_p und der $\delta E_{p,f}$ -Werte von der Vorschubgeschwindigkeit v bestätigt die Simulation auch die nur geringe Abweichung der α -Werte von 0,5. Der geringfügig erhöhte Wert bei **AB-A₂** mit $\alpha \approx 0,6$ ist nicht signifikant,

ⁱⁱⁱFür **KA-V₂** ist eine Bestimmung aufgrund der fehlenden Widerstandskorrektur nicht sinnvoll: $\Delta E_{1/2} = 133 \text{ mV}$

da dieser bei den hier ermittelten Elektronentransfer-Geschwindigkeiten kaum einen Einfluss auf die Gestalt der Oxidationswelle nimmt. Die ermittelten Elektronentransfer-Geschwindigkeiten sind in etwa vergleichbar mit denen der Diphenylethen-Komplexe. Eine Interpretation ist auch hier nicht sinnvoll, da wiederum Unsicherheiten in der Konzentration und der Größe der Diffusionskoeffizienten eine exakte Bestimmung unmöglich machen. Bei der Simulation der Cyclovoltammogramme wurde, wie im vorherigen Kapitel dargestellt, wiederum angenommen, dass die Diffusionskoeffizienten der unterschiedlich oxidierten Spezies einander in etwa gleich sind. Bei **AB-A₂** lässt sich unter dieser Annahme keine adäquate Simulation erreichen. Um eine zufriedenstellende Anpassung über den Bereich der Vorschubgeschwindigkeiten $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1} < v < 2000 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ zu erreichen, muss ein geringerer Diffusionskoeffizient für die zweifach oxidierte Spezies angenommen werden.

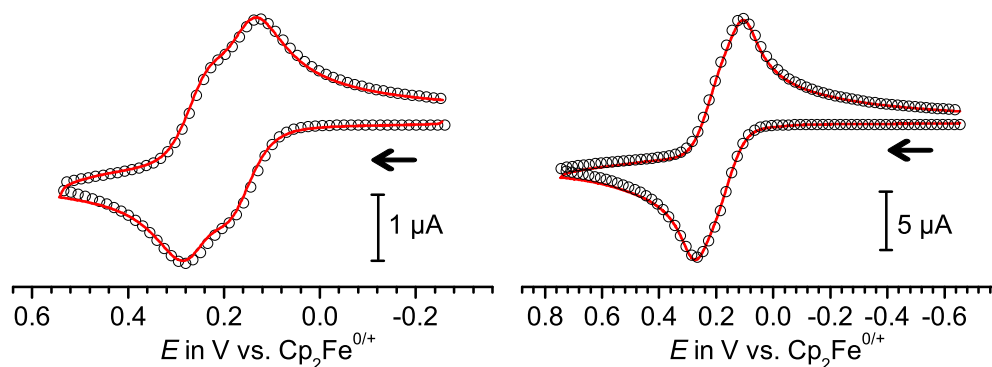


Abbildung 3.6.: Vergleich von simulierten (schwarze Kreise) und gemessenen Cyclovoltammogrammen (rot) der Diphenyldiazene **AB-A₂** (*links*) und **KA-VA** (*rechts*), bei $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ gegen Fc/Fc^{+} in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Da für die Verbindung **KA-V₂** keine Messwerte für eine digitale Simulation der Cyclovoltammogramme zur Verfügung stehen, muss hier die Halbstufenpotentialaufspaltung auf anderem Weg ermittelt werden. Dazu eignet sich die *Square-Wave*-Voltammetrie. Die schrittweise ansteigende Oszillation des Potentials mit der Zeit erlaubt es hier nach Addition von kathodischen und anodischen Strömen eine symmetrische, gaußförmige Welle zu erhalten. Aus dieser lässt sich durch nichtlineare Kurvenanpassung ein Wert der Halbstufenpotentialaufspaltung ermitteln. In Tab. 3.8 auf der nächsten Seite sind die daraus erhalten Werte aufgenommen. Dabei fällt auf, dass wie auch bei der Abschätzung nach Richardson und Taube (Fußnote ix auf Seite 73) deutlich höhere Werte für die Halbstufenpotentialaufspaltung als bei den durch Simulation ermittelten

Tabelle 3.8.: Ergebnisse der digitalen Simulation der Cyclovoltammogramme von **AB-A₂** und **KA-VA**, jeweils für die Reaktionen $A \rightarrow [A]^{+} + e^{-}$ und $[A]^{+} \rightarrow [A]^{2+} + e^{-}$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; in Klammern sind die mithilfe der Anpassung aus den *Square-Wave*-Voltammogrammen ermittelten Werte angegeben.

	1. Oxidation			2. Oxidation			$\Delta E_{1/2}$ in mV	K_c
	$E_{1/2}^{0/+}$	α	k_s	$E_{1/2}^{+/2+}$	α	k_s		
	in mV		in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	in mV		in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$		
AB-A₂	153 (148)	0,63	$2,49 \times 10^{-2}$	241 (255)	0,61	$4,08 \times 10^{-2}$	88 (107)	$5,55 \times 10^{-5}$
KA-VA	155 (148)	0,50	$3,17 \times 10^{-2}$	213 (241)	0,50	$2,16 \times 10^{-2}$	58 (93)	$5,55 \times 10^{-5}$
KA-V₂	(213)			(246)			(33)	

Parameter der Spezies in Lösung						
$c_{\text{init},A}$	D_0^A	$D_0^{[A]^{+}}$	$D_0^{[A]^{2+}}$	$\gamma^{[A]^{+}/A}$	$\gamma^{[A]^{2+}/[A]^{+}}$	
in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$			
AB-A₂	$1,4 \times 10^{-4}$	$1,83 \times 10^{-5}$	$1,60 \times 10^{-5}$	$5,01 \times 10^{-6}$	0,87	0,313
KA-VA	$4,7 \times 10^{-4}$	$2,34 \times 10^{-5}$	$2,90 \times 10^{-5}$	$1,83 \times 10^{-5}$	1,24	0,63

Werten gefunden werden. Die Ursache für die starke Diskrepanz dieser Werte ist auf die Diffusionskoeffizienten-Verhältnisse $\gamma^{[A]^{2+}/[A]^{+}}$ zurückzuführen. Die *Square-Wave*-Messung gibt nur die Situation bei einer Vorschubgeschwindigkeit wieder, welche zudem meist sehr gering gewählt werden muss, um Adsorption der elektrochemisch generierten Spezies auf der Elektrode zu vermeiden. Sie erlaubt also nicht, Parameter wie die Diffusionskoeffizienten mit einzubeziehen. Dies wird erst durch die Simulation der Cyclovoltammogramme über einen hohen Bereich an Vorschubgeschwindigkeiten möglich. Dennoch wird auch bei den *Square-Wave*-Messungen der allgemeine Trend deutlich, demgemäß sich die Halbstufenpotentialaufspaltungen in der Reihenfolge **AB-A₂** > **KA-VA** \gg **KA-V₂** verringern.

3.3.2. IR-spektroelektrochemische Untersuchungen

Die IR-spektroelektrochemischen Untersuchungen wurden in $\text{ClH}_2\text{CCH}_2\text{Cl}/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ durchgeführt. Obwohl die Verbindung **AB-A₂** keine CO-Schwingung zeigt, die eine Interpretation der Elektronendichteverteilung über die beiden Redoxzentren ermöglicht, wurden auch hier die IR-Spektren der oxidierten Formen untersucht. Die hohe Halbstufenpotentialaufspaltung erlaubt in diesem Fall eine sichere Identifizierung der un-

terschiedlichen Oxidationsstufen. Beim Übergang zur einfach oxidierten Form (Abb. 3.7 auf der nächsten Seite) wird eine geringfügige Zunahme der Intensität der Bande bei 1599 cm^{-1} beobachtet. Die bereits anfangs nur wenig intensive Bande bei 1560 cm^{-1} büßt im Zuge der Oxidation nochmals stark an Intensität ein. Die geringe Blauverschiebung geht auf das Anwachsen einer recht intensiven Bande bei 1541 cm^{-1} zurück, womit die Bande wahrscheinlich auf noch nicht oxidiertes **AB-A₂** zurückzuführen ist. Das gleiche gilt für die Bande bei 1517 cm^{-1} , welche im Verlauf der ersten Oxidation stark an Intensität verliert. Im Spektralbereich von 1000 cm^{-1} bis 1200 cm^{-1} ist nur eine Bande zu beobachten. Im Zuge der ersten Oxidation nimmt ihre Intensität stark ab, während eine um 9 cm^{-1} blauverschobene Bande des Radikalkations entsteht.

Beim Übergang zur zweiten Oxidation verlieren alle Banden stark an Intensität. Nur noch zwei Schwingungen bei 1597 cm^{-1} und 1166 cm^{-1} zeigen geringfügige Intensität im *IR*. Ob sie originär auf die zweifach oxidierte Form zurückzuführen sind, lässt sich aber nicht zweifelsfrei klären, da Diffusionsprozesse in der Messzelle immer geringe Mengen an nicht vollständig elektrolysierter Ausgangsverbindung an die Arbeitselektrode transportieren können. Die Banden sind nur minimal von denen des Radikalkations verschoben, so dass unter Umständen keine Schwingungen des Dikations ausreichend *IR*-aktiv sind. Dass es sich bei den abgebildeten Spektren um die des Dikations handelt und nicht um ein Zersetzungsprodukt, lässt sich anhand der Rückreduktion zur Neutralverbindung bestätigen (Abb. A.3 auf Seite 365). Die Neutralverbindung wird in 100 % spektroskopischer Ausbeute zurückgebildet. Es handelt sich also bei den abgebildeten Spektren nicht um die eines irreversiblen Zersetzungsproduktes. Während der Spektroelektrochemie werden immer nur einzelne Banden für das Radikalkation von **AB-A₂** beobachtet. Auch bei der Bande bei 1165 cm^{-1} gibt es keinerlei Anhaltspunkte für eine Doppelbande, welche ein Indiz für ein asymmetrisches Molekül wäre. Die Ladungsdichte muss daher symmetrisch auf das Molekül verteilt sein. Es würde sich somit nicht um ein gemischtvalentes Radikalkation der *Klasse II* in der Robin-Day-Einteilung handeln.

Bei **KA-VA** wird beim Übergang zur einfach oxidierten Stufe eine Verschiebung der Carbonylbande von 1913 cm^{-1} auf 1954 cm^{-1} beobachtet (Abb. 3.7 auf der nächsten Seite). Bedingt durch die geringe Separation der Oxidationswellen voneinander, treten zusätzlich auch die Banden der neutralen und der zweifach oxidierten Spezies auf. Aufgrund von irreversiblen Folgereaktionen auf der Stufe der zweifach oxidierten Verbindung ist es nicht möglich, deren Spektrum in Reinform zu erhalten. Die generellen Charakteristika des Dikations sind jedoch zu erkennen. Die Carbonylbande von **KA-VA** erfährt bei der Oxidation eine weitere, etwas kleinere Verschiebung um 25 cm^{-1} im Vergleich zur

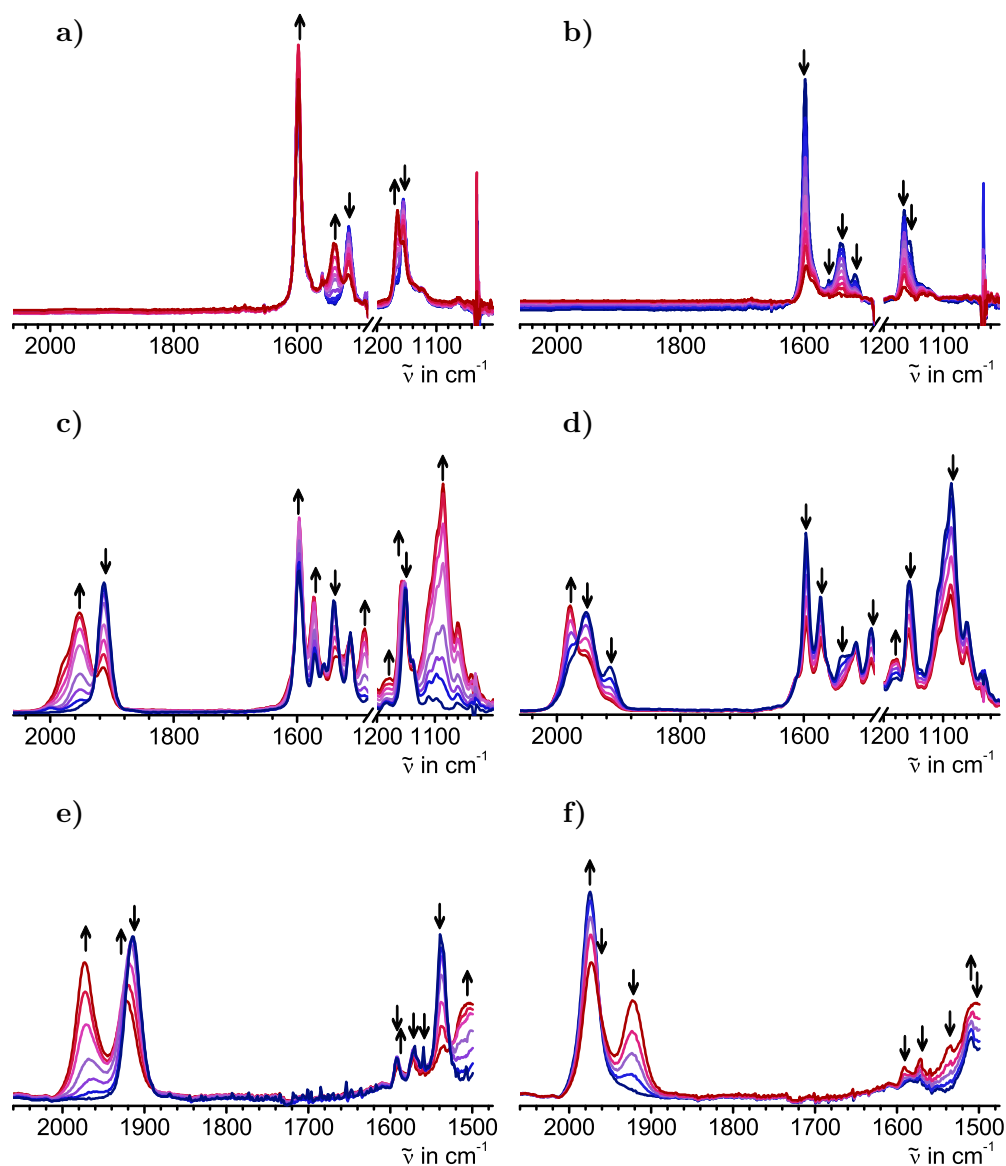


Abbildung 3.7.: Änderung der IR-Spektren $AB-A_2$ (a), $KA-VA$ (c) und $KA-V_2$ (e) bei der Oxidation zum jeweiligen Radikalkation bzw. der weiteren Oxidation zu den Dikationen von $AB-A_2$ (b), $KA-VA$ (d) und $KA-V_2$ (f) in $\text{ClH}_2\text{CCH}_2\text{Cl}$ / NBu_4PF_6 0,2 mol \cdot L $^{-1}$.

ersten Oxidation ($\Delta\tilde{\nu} = 41\text{ cm}^{-1}$). Bei **KA-V₂** wird anstelle des Dreibandensmusters von **KA-VA** ein Zweibandensmuster für das Radikalkation erhalten. Am Punkt maximaler Anreicherung, der sich aus den Intensitätsverläufen der C=C-Valenzschwingungen erschließt (s. unten), sind jeweils geringfügige Verschiebungen von 9 cm^{-1} bzw. 1 cm^{-1} gegenüber den Banden der Neutralverbindung bzw. des Dikations zu erkennen (Tab. 3.9 auf der nächsten Seite).

Die zweifach oxidierten Formen beider Verbindungen zeigen jeweils eine CO-Schwingung, was bei **KA-V₂** auf eine symmetrische Ladungsverteilung über die beiden Rutheniumzentren schließen lässt. **KA-VA** lässt sich nicht vollständig zum Dikation oxidieren. Wiederholte Versuche, die zweite Oxidation zu einem quantitativen Umsatz zu führen, resultierten letztlich in irreversiblen Folgeprozessen. Es kann dann nicht mehr davon ausgegangen werden, dass die Spektren dem der zweifach oxidierten Spezies entsprechen, weshalb die Messung vorher abgebrochen werden musste. Da die Banden der einfach oxidierten Form zu jedem Zeitpunkt durch die der anderen beiden Oxidationszustände überlagert werden, muss eine nichtlineare Kurvenanpassung zur Bestimmung der exakten Peakpositionen herangezogen werden. Gleiches gilt auch für den zweikernigen Komplex **KA-V₂** (s. unten).

Die $\nu_{C=C}$ -Banden zeigen relativ klare Trends, die eine Identifikation der Oxidationszustände ermöglichen. Die Verbindung **KA-V₂** weist relativ wenige Banden zwischen 1475 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} auf. Bei der Oxidation zum Radikalkation verlieren insbesondere die Banden bei 1559 cm^{-1} und 1539 cm^{-1} stark an Intensität. Im Gegensatz zu **AB-A₂** hat auch die Bande bei 1592 cm^{-1} eine deutlich geringere Absorbanz und verschiebt sich geringfügig bathochrom. Eine neue Bande entsteht bei 1505 cm^{-1} . Die Verbindung **KA-VA** weist Charakteristiken von beiden anderen Diphenyldiazene-Verbindungen auf. Wie bei **AB-A₂** wird ein deutlicher Intensitätszuwachs der langwelligsten Bande bei 1597 cm^{-1} beobachtet. Zusätzlich tritt aber auch bei 1572 cm^{-1} eine $\nu_{C=C}$ -Schwingung auf, deren Energie bei der Oxidation geringfügig steigt (2 cm^{-1} bei **KA-VA** bzw. 1 cm^{-1} bei **KA-V₂**). Auch bei 1544 cm^{-1} (**KA-VA**) bzw. 1539 cm^{-1} werden jeweils Banden beobachtet, welche für beide vinylsubstituierten Diphenyldiazene im Verlauf der ersten Oxidation stark an Intensität verlieren. Bei 1491 cm^{-1} (**KA-VA**) bzw. 1505 cm^{-1} (**KA-V₂**) entstehen jeweils neue intensive Banden. Allen Verbindungen gemein ist eine Bande bei $1557\text{--}1559\text{ cm}^{-1}$, welche bereits bei der ersten Oxidation vollständig ihre Intensität verliert.

Im Bereich zwischen 1000 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} sind für **KA-V₂** keine Messdaten verfügbar. Die Verbindung **KA-VA** zeigt jedoch die gleichen Charakteristika wie **AB-A₂**.

Tabelle 3.9.: Absorptionsmaxima der bei der *IR*-spektroelektrochemischen Messung beobachteten Schwingungsbanden; *: Banden die zum überwiegenden Teil auf andere Oxidationsstufen zurückzuführen sind.

IR-Spektroelektrochemie									
	ν_{CO}			$\nu_{C=C, vinyl}, \delta_{C-H}$			$\delta_{C-H}, \nu_{C \simeq C}$		
	A	$[A]^{+ \cdot}$	$[A]^{2+}$	A	$[A]^{+ \cdot}$	$[A]^{2+}$	A	$[A]^{+ \cdot}$	$[A]^{2+}$
<i>AB-A₂</i>				1599 s	1598 s	1597 w	1156 m	1165 m	1166 w
				1559 vw	1560 vw				
					1541 m				
				1517 m	1518 w				
<i>KA-VA</i>	1913	1913		1597 s	1597 vs	1597 *	1151 s	1157 s	1179 w
		1954	1979	1572 m	1574 s	1572 *	1111 w	1086 vs	1089*
				1557 vw			1098 w	1061 m	1061*
				1544 s	1491 m	1491 *			
					1537 *				
				1514 m	1516 m	1516 m			
<i>KA-V₂</i>	1914	1923		1592 w	1593 w	1584 vw			
		1973	1974	1570 w	1571 w	1571 vw			
				1559 w		1551 w			
				1539 s	1505 m	1509 m			
					1534 *				

Die Bande bei 1151 cm^{-1} verschiebt sich zunächst um 6 cm^{-1} blau. Die Intensität verändert sich, genau wie bei ***AB-A₂***, nicht. Der Blaushift war dort aber mit 9 cm^{-1} etwas größer. Bei der zweiten Oxidation wird nun für ***KA-VA*** eine deutliche Blauverschiebung von 22 cm^{-1} (vgl. ***AB-A₂***: $\Delta\tilde{\nu} = 1\text{ cm}^{-1}$) und eine vergleichbare Abnahme der Intensität beobachtet. Der Blaushift dieser Banden, welche hohe ν_{C-N} -Schwingungsanteile aufweisen, ist auf die steigende C–N-Bindungsordnung bei den oxidierten Zuständen zurückzuführen.

Das deutlichste Indiz für die Existenz einer intermediären einfach oxidierten Spezies bei beiden Rutheniumvinyl-substituierten Verbindungen ist die Bande bei 1505 cm^{-1} (***KA-V₂***) bzw. 1515 cm^{-1} (***KA-VA***). Zusätzlich läßt aber auch die Verschiebung der Carbonylbande des Monokations von ***KA-V₂*** gegenüber der vollständig reduzierten, neutralen Spezies von 9 cm^{-1} und das gleichzeitige Anwachsen einer weiteren Bande bei 1973 cm^{-1} den Schluss zu, dass es sich um zwei konsekutive Einelektronen-Prozesse handelt. Es existieren also zwei elektronisch unterschiedliche Rutheniumvinyl-Zentren, welche folglich jeweils eine CO-Bande bei unterschiedlicher Energie zeigen. Um die

genaue Bandenposition zu bestimmen ist die Zerlegung der Spektren mithilfe einer nichtlinearen Kurvenanpassung notwendig.

3.3.2.1. Nichtlineare Kurvenanpassung der IR-Spektren der gemischtvalenten Radikalkationen

Die geringe Halbstufenpotentialaufspaltung führt dazu, dass bei maximaler Anreicherung das Komproportionierungs-Gleichgewicht nur zum Teil auf der Seite der jeweiligen einfach oxidierten Spezies liegt. Eine weitere Komplikation bedeutet, dass insbesondere bei **KA-VA** das Spektrum des reinen Dikations nicht erhalten werden konnte. Es wurde folglich, wie im Kapitel Abschnitt 2.3.4.1 auf Seite 102 beschrieben, eine iterative Annäherung mit gaußförmigen Kurven unter Zuhilfenahme der Komproportionierungskonstante vorgenommen. Eine graphische Präsentation der Ergebnisse ist in Abb. 3.8 dargestellt und in Tab. 3.10 auf der nächsten Seite zusammengefasst.

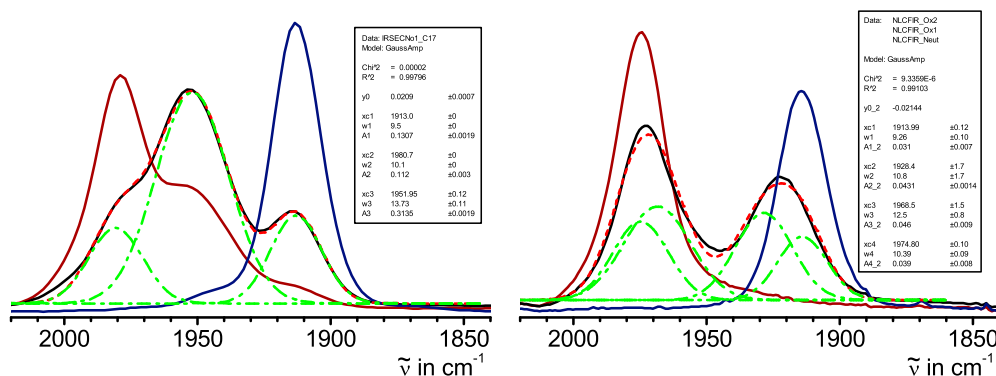


Abbildung 3.8.: Nichtlineare Kurvenanpassung der Spektren der Radikalkationen von **KA-VA** (links) und **KA-V₂** (rechts).

Die R^2 -Werte sind in Anbetracht dessen, dass sie sich auf einen globalen Fit der Spektren aller drei Oxidationszustände beziehen, mit 0,998 (**KA-VA**) und 0,991 (**KA-V₂**) zufriedenstellend. Die Notwendigkeit einer Anpassung ist am Vergleich der aus den Rohdaten ermittelten Werte von **KA-VA** mit den angepassten Werten von Radikalkation und Dikation gut zu erkennen. Die Werte unterscheiden sich um jeweils 2 cm^{-1} . Bei **KA-V₂** sind die Unterschiede zwischen den aus den experimentellen Spektren abgelesenen und den angepassten Peakmaxima besonders groß, da die Überlagerung mit den Banden von neutraler und dikationischer Verbindung sehr stark ist. Damit ergeben die durch die Kurvenanpassung erhaltenen Werte eine stärkere elektronische Wechselwirkung als

Tabelle 3.10.: Durch *NLCF* ermittelte Werte der CO-Bandenverschiebung in cm^{-1} .

	IR-Spektroelektrochemie						$\Delta\rho$
	ν_{CO}			NLCF ν_{CO}			
	A	$[A]^{+\cdot}$	$[A]^{2+}$	A	$[A]^{+\cdot}$	$[A]^{2+}$	
KA-VA	1913	1954	1979	1913	1952	1980	$39,0 \pm 0,2$ $28,7 \pm 0,4$
KA-V₂	1914	1923 1973	1974	1914	1928 1969	1975	$14,4 \pm 1,7$ $6,3 \pm 1,5$ $0,170 \pm 0,019$

die den Spektren direkt entnommenen Werte. Der $\Delta\rho$ -Wert von $[\text{KA-V}_2]^{+\cdot}$ liegt bei 0,17, was in etwa dem Wert von $[\text{KS-E}]^{+\cdot}$ entspricht ($\Delta\rho = 0,19$).

Das Radikalkation von **KA-V₂** wäre damit eine gemischtvalente Verbindung der *Klasse II* nach der Robin-Day-Klassifizierung. Für das Radikalkation von **KA-VA** ist der $\Delta\rho$ -Parameter nicht definiert. Die $\Delta\tilde{\nu}$ -Werte von 39 cm^{-1} bei der ersten Oxidation und von 29 cm^{-1} bei der weiteren Oxidation zum Dikation weisen jedoch auf eine starke Delokalisation der Ladung über beide Redoxzentren hin. Hierbei findet die erste Oxidation eher auf dem Rutheniumvinyl-Fragment statt. Es handelt sich also um eine gemischtvalente Verbindung an der Grenze zwischen *Klasse II* und *Klasse III*. Insgesamt wird bei zweifacher Oxidation von **KA-VA** eine etwas größere Ladung auf die Rutheniumvinyl-Einheit übertragen, wie der Shift von 68 cm^{-1} gegenüber 61 cm^{-1} bei **KA-V₂** zeigt.

3.3.3. UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Untersuchungen

Um die elektronische Struktur der drei Diphenyldiazene zu untersuchen, wurden *in situ* UV/Vis/NIR-SEC-Messungen an diesen durchgeführt. Die Abb. 3.9 auf Seite 156 zeigt die Änderungen der UV/Vis/NIR-Spektren bei der Oxidation in einer OTTLE-Zelle. Wie bei der IR-SEC-Messung sind für alle drei Verbindungen eindeutig zwei Oxidationsschritte erkennbar. Während die Intensitäten der Banden der Neutralverbindungen abnehmen, entstehen zwei neue Banden mit einer Energie $> 20000\text{ cm}^{-1}$. Aufgrund der niedrigen Komproportionierungs-Konstanten wird zu keinem Zeitpunkt die reine, einfach oxidierte Verbindung beobachtet. Daher gehen die Banden der Neutralverbindung nicht vollständig auf Null zurück. Bei der weiteren Oxidation zum Dikation verschwinden sie zusammen mit denen des Radikalkations jedoch vollständig. Es wachsen die bereits vorher in

geringer Intensität zu detektierenden Banden der zweifach oxidierten Form an, wobei diese rot gegenüber denen der Radikalkationen verschoben sind.

Im *UV*-Bereich des Spektrums (oberhalb von ca. 28000 cm^{-1}) sind nur geringfügige hypsochrome Shifts der C-Bande der Neutralverbindung zu beobachten. Sie verliert bei allen drei Verbindungen an Intensität. Auch im Zuge der zweiten Oxidation hält dieser Trend an. Zusätzlich wird auch eine Verschiebung von $400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ (Tab. 3.11 auf Seite 157) beobachtet. Auch die B-Bande, welche in $\text{ClH}_2\text{CCH}_2\text{Cl}/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ nur bei **AB-A₂** erkennbar ist, verschwindet bei der ersten Oxidation vollständig. Nur Dikationen der beiden R_2N -substituierten Verbindungen weisen im *UV* noch weitere, wenig intensive Banden bei 30800 cm^{-1} (**AB-A₂**) bzw. 27200 cm^{-1} (**KA-VA**) auf.

Im sichtbaren und nahen infraroten Bereich des Spektrums werden für die Radikalkationen jeweils zwei Banden beobachtet. Diese in Reihenfolge ansteigender Energie als A- bzw. B-Bande bezeichneten Übergänge zeigen zumeist eine deutlich erkennbare Schwingungsstruktur. Nur die A-Bande von [**KA-V₂**]⁺ scheint unstrukturiert zu sein. Genauere Aussagen darüber lassen sich jedoch erst nach einer Kurvenanpassung treffen, da die Banden von denen der zweifach oxidierten Spezies überlagert werden.

Trends lassen sich jedoch bereits hier festhalten. So ist die Energie der Übergänge stark abhängig von den Substituenten. Je mehr Rutheniumvinyl-Substituenten am Diphenyldiazon eingeführt werden, desto niedriger ist die Energie sowohl der A- als auch der B-Bande. Derselbe Trend war auch schon bei den Neutralverbindungen zu beobachten. Er gilt auch für die Dikationen, welche jeweils eine intensive Bande im *Vis/NIR* zeigen. Bei allen drei Verbindungen ist klar zu erkennen, dass sich diese aus mehreren Übergängen zusammensetzen. Bei **AB-A₂** wird ein stark strukturierter langwelliger und ein unstrukturierter Übergang bei höherer Energie beobachtet. Die Substitution eines Amins substituenten durch eine Rutheniumvinyl-Einheit zieht eine Rotverschiebung der A-Bande um 6200 cm^{-1} bzw. 9000 cm^{-1} des Dikations nach sich, je nachdem welcher Übergang innerhalb der A-Bande von **AB-A₂** als Referenzpunkt herangezogen wird. Für die B-Bande beträgt der Shift 3600 cm^{-1} . Beide Banden gewinnen im Zuge dieser Substitution auch an Intensität. Diese Effekte setzen sich beim Austausch der zweiten Dialkylamino-Funktion zu **KA-V₂** fort. Hier tritt eine weitere Rotverschiebung der A-Bande um 5100 cm^{-1} und eine Verdoppelung des Extinktionskoeffizienten auf einen Wert von $112000\text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ein.

Allerdings sind diese Werte mit Vorbehalt zu betrachten. Verfolgt man den zeitlichen Verlauf der Spektren nach vollständiger Oxidation zu den Dikationen der drei Verbindungen, so ist ein kontinuierlicher Rückgang der Absorbanz zu konstatieren. Dies ist

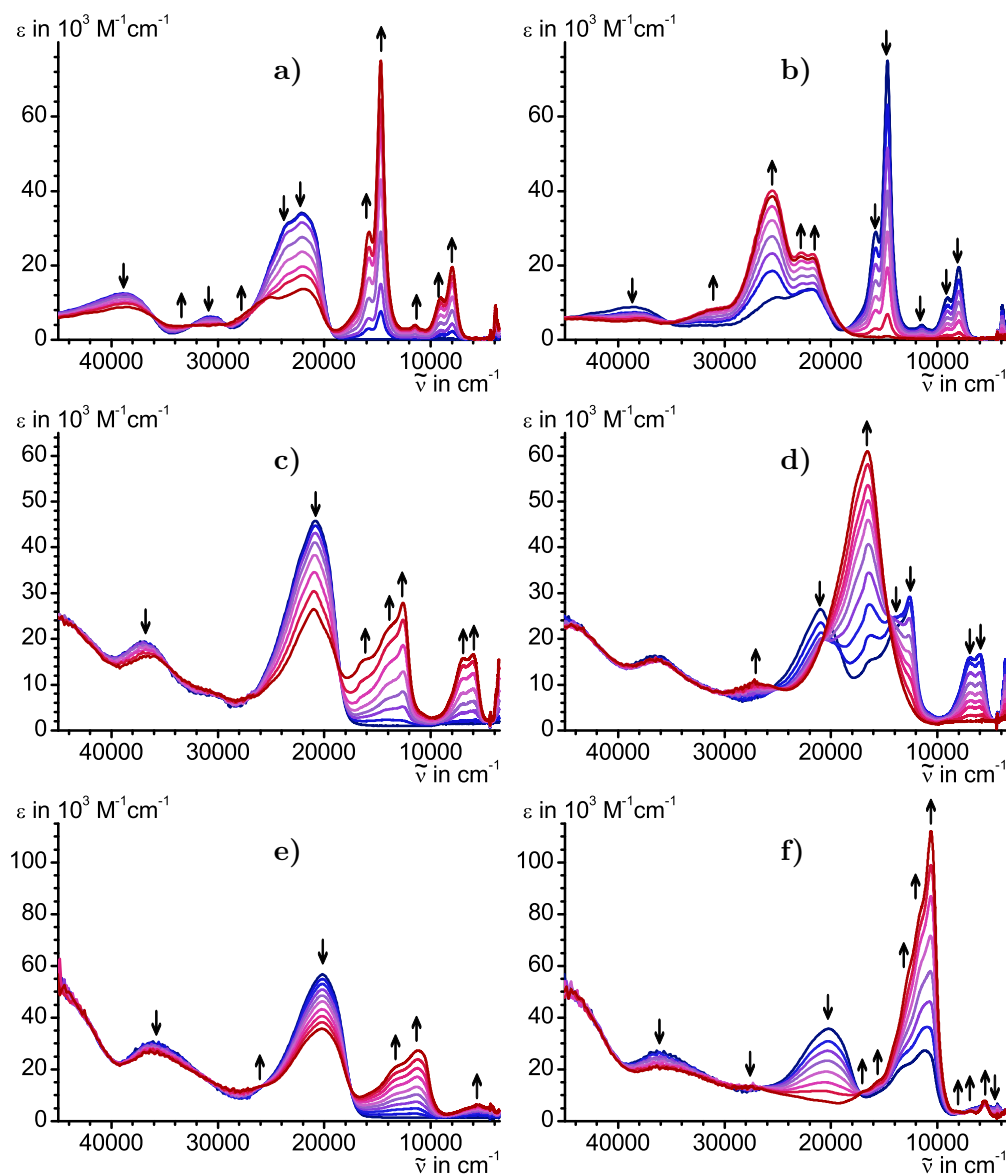


Abbildung 3.9.: Änderung der *UV/Vis/NIR*-Spektren bei der Oxidation zu den Radikalkationen (*links*) und weiter zu den Dikationen (*rechts*) der Verbindung **AB-A₂** (a, b), **KA-VA** (c, d) und **KA-V₂** (e, f) in $\text{ClH}_2\text{CCH}_2\text{Cl}/\text{NBu}_4\text{PF}_6$. Die Skalierung der Spektren von **KA-V₂** gibt nicht die reale Skalierung wieder. Um die langwelligsten Banden aufzuzeichnen ist eine Konzentration notwendig, bei der die Absorbanz der intensiven Bande des Dikations außerhalb des Linearitätsbereichs des Spektralphotometers liegt; die Spektren mit der korrekten Skalierung sind im Anhang abgebildet (Abb. A.5 auf Seite 366).

Tabelle 3.11.: Bandenmaxima und Extinktionskoeffizienten der elektronischen Übergänge der unterschiedlich substituierten Diphenyldiaze in ihren Oxidationszuständen; $\tilde{\nu}_{max}$ in cm^{-1} , ϵ_{max} in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; zur Bezeichnung der Banden vgl. Fußnote vi auf Seite 63.

	Neutralverbindung					
	B-Bande		Zwischen-Bande		A-Bande	
	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})
AB-A₂	39200	(12100)	31100	(5200)	22100	(34100)
KA-VA	36800	(19400)			20800	(44700)
KA-V₂	36500	(27400)			20200	(48300)

	Radikalkation					
	C-Bande		B-Bande		A-Bande	
	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})
AB-A₂	38500	(8784)	14700	(75100)	8000	(19500)
			15800	(29000)	9100	(11300)
					11400	(4000)
KA-VA	36600	(16300)	12600	(27900)	6000	(16600)
			13400	(sh)	6900	(15800)
KA-V₂	36400	(27200)	11200	(27400)	5500	(6500)
			13100	(21400)		

	Dikation					
	C-Bande		B-Bande		A-Bande	
	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})
AB-A₂	37600	(5200)	30800	(8300)	25600	(38600)
					21700	(22000)
					22800	(22400)
KA-VA	36400	(15600)	27200	(11200)	16600	(61000)
KA-V₂	35500	(21100)			10500	(112000)

aufgrund der limitierten Stabilität oxidierter Diphenyldiazene nicht ungewöhnlich und belegt eine chemische Folgereaktion, wie sie bereits in der Cyclovoltammetrie vermutet wurde. Entscheidender sind jedoch die Ergebnisse der *UV/Vis/NIR*-Messungen bei der Rückreduktion zu den jeweiligen Neutralverbindungen. Bei keiner der drei Verbindungen konnte das Ausgangsspektrum durch Elektrolyse wiederhergestellt werden. Es wird jeweils eine zusätzliche Verbindung erhalten, deren Spektrum keinem der drei Oxidationszustände der Ausgangsverbindungen entspricht. Erst nach längerer Wartezeit wird das Ausgangsspektrum zurückgebildet,^{iv} und zwar nahezu quantitativ (Abb. A.4 auf Seite 366). Ein Versuch, dieses Nebenprodukt durch einen zweiten vollständigen Elektrolysezyklus in der Lösung anzureichern, scheiterte. Dazu wurde die Oxidation von **KA-V₂** direkt im Anschluss zur (unvollständigen) Reduktion wiederholt, und darauf geachtet, dass der zeitliche Ablauf bis zum Ende der erneuten Reduktion entsprechend war (≈ 30 min). Nach Durchlaufen dieses zweiten Zyklus wurde die gleiche Konzentration an Folgeprodukt gefunden. Das spricht gegen einen kumulativen Effekt bei dem, zum Beispiel durch eine irreversible Zersetzung, bei jedem Zyklus eine gewisse Menge an einfach bzw. zweifach oxidierter Verbindung durch einen chemischen Folgeprozess weiterreagiert. Diese Ergebnisse können auf zweierlei Weise gedeutet werden. Entweder existiert ein limitierender Faktor, wie z.B. eine Verunreinigung der Lösung. Durch die reversible Reaktion einer der oxidierten Formen mit dieser Verunreinigung entstünde eine neue Verbindung. Das Verhältnis entspräche den stöchiometrischen Verhältnissen von Verunreinigung und Ausgangsverbindung. Andererseits könnte auch eine der oxidierten Formen bei der Rückreduktion sowohl zum (*E*)- als auch zum (*Z*)-Isomer reduziert werden. Dieser statistische Prozess würde ebenfalls zu immer gleichen Anteilen an beiden Spezies führen. Die langsame Rückbildung der Ausgangsverbindungen ginge auf die Geschwindigkeitskonstante der thermischen Isomerisierung zurück. Da im weiteren Verlauf auch eine thermische (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung untersucht wird, bietet es sich an die Diskussion dieser zusätzlichen Spezies im Anschluss daran zu führen (Abschnitt 3.6.2 auf Seite 190).

3.3.3.1. Nichtlineare Kurvenanpassung der *UV/Vis/NIR*-Spektren der gemischtvalenten Radikalkationen

Aufgrund der geringen Halbstufenpotentialaufspaltung zwischen ein- und zweifach oxidierter Form kann das Radikalkation nicht in Reinform beobachtet werden. Im Gegensatz zu den *IR-SEC*-Messungen sind die Überlagerungen mit den Spektren der neutralen

^{iv}mit einem angelegten Potential von ≈ -500 mV vs. Ag/AgCl-Pseudoreferenzelektrode

Spezies und der Dikationen aber weniger störend, da diese jeweils eine Vielzahl unterschiedlicher Banden aufweisen welche weitaus besser voneinander getrennt sind. Das macht es möglich die spektroskopischen Charakteristika in einer nichtlinearen Kurvenanpassung zu ermitteln, anstatt sie iterativ wie bei der *IR-SEC* anzupassen (siehe Abschnitt 2.3.4.2 auf Seite 106). Die auf diese Art und Weise ermittelten Spektren der Radikalkationen sind in Abb. 3.10 dargestellt.

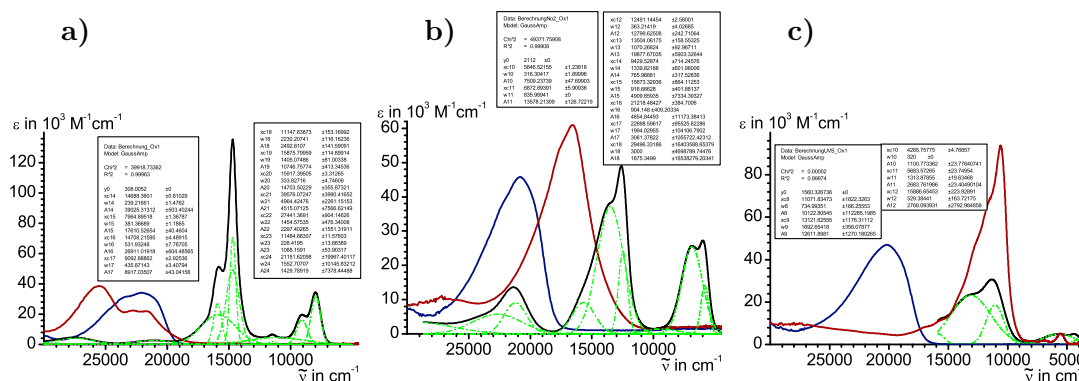


Abbildung 3.10.: Nichtlineare Kurvenanpassung der *UV/Vis/NIR*-Spektren der Radikalkationen von **AB-A₂** (a), **KA-VA** (b) und **KA-V₂** (c) in schwarz; die Komponenten der Banden sind grün dargestellt; zusätzlich sind die Spektren der Neutralverbindungen (blau) und der Dikationen (rot) mit aufgenommen

Bei **KA-V₂** wurde auf die Anpassung des gesamten Bereichs verzichtet, da es so möglich ist, sich auf die mono- und die dikationische Stufe zu beschränken. Die Neutralverbindung hat keine Bande im Bereich oberhalb von 16000 cm^{-1} . Bei **KA-VA** und **AB-A₂** wurde gerade wegen dieser Überlappung der Bereich oberhalb von ca. 17000 cm^{-1} bzw. 20000 cm^{-1} mit einbezogen, um Anhaltspunkte für die spektroskopischen Charakteristika der neutralen Spezies zu erhalten. Für die Anpassung der experimentellen Spektren wurde jeweils die minimal erforderliche Zahl an Banden verwendet, dennoch war es erforderlich zumindest bei **AB-A₂** zwischen A- und B-Bande der Radikalkationen eine zusätzliche breite Bande zu berücksichtigen. Inwieweit eine derartige Bande sinnvoll ist kann durch die quantenchemischen Rechnungen ermittelt werden. Die Werte für die einzelnen, durch die Anpassung erhaltenen, Banden sind noch einmal in Tab. 3.12 auf der nächsten Seite zusammengefasst.

Gut zu erkennen ist die hohe Qualität der Anpassungen, die sich anhand der R^2 -Werte ($R^2 > 0,999$) ablesen lässt. Dabei handelt es sich jeweils um globale Fits, bei denen alle drei (zwei bei **KA-V₂**) Oxidationszustände gleichzeitig angepasst wurden. Durch Einführen von Randbedingungen bei der *NLCF* des Radikalkations können die

Tabelle 3.12.: Bandenmaxima und Extinktionskoeffizienten der elektronischen Übergänge der unterschiedlich substituierten Diphenyldiazenen in ihren Oxidationszuständen; $\tilde{\nu}_{max}$ und $\tilde{\nu}_{1/2}$ in cm^{-1} ; ϵ_{max} in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

	Radikalkation								
	B-Bande			Zwischen-Bande			A-Bande		
	$\tilde{\nu}_{max}$	$\tilde{\nu}_{1/2}$	(ϵ_{max})	$\tilde{\nu}_{max}$	$\tilde{\nu}_{1/2}$	(ϵ_{max})	$\tilde{\nu}_{max}$	$\tilde{\nu}_{1/2}$	(ϵ_{max})
[AB-A₂] ⁺	14700	200	(39000)	11100	2200	(2500)	8000	400	(17600)
	14700	500	(26900)	11500	200	(1100)	9100	400	(8900)
	15900	1400	(10700)						
	15900	300	(14700)						
[KA-VA] ⁺	11500	200	(1100)	9400	1300	(800)	5800	300	(7500)
	12500	400	(12800)				6900	800	(13600)
	13500	1100	(19900)						
	15700	900	(4900)						
[KA-V₂] ⁺	11100	700	(10100)				5700	1300	(2700)
	13100	1700	(12600)				(4300	300	(1100))
	15900	500	(2800)						

Flächen der einzelnen Gaußfunktionen in eine den Spektren der reinen, neutralen bzw. dikationischen Spezies entsprechende Relation gesetzt werden. Die einzelnen Banden in den Spektren von neutralen und der dikationischen Verbindung werden dazu mithilfe der Randbedingungen so eingeschränkt, dass die Verhältnisse der Banden zueinander zu jedem Zeitpunkt während der Anpassung ihrem Verhältnis in den reinen, neutralen bzw. dikationischen Verbindungen entsprechen (vgl. Abschnitt 2.3.4.2 auf Seite 106). Es ist nun möglich, die Konzentration des Komplexes und seines Dikations während der *NLCF*-Prozedur zu variieren, und gleichzeitig die spektroskopischen Signaturen des Radikalkations mit beliebig vielen Gaußfunktionen anzupassen.

Wie schon aus den nicht angepassten Spektren erkennbar ist, sind alle (intensiven) Banden strukturiert. Nur die A-Bande des [**KA-V₂**]⁺ weist keine Struktur auf. Die zusätzliche langwellige Bande von [**KA-V₂**]⁺ bei 4300 cm^{-1} geht auf einen für das Messgerät spezifischen Fehler zurück, der in diesem Bereich auftritt. Er wird wahrscheinlich durch Reflexionen oder zweite Ordnungen der holographischen Gitter im Gerät verursacht. Auch in den Spektren von [**KA-VA**]⁺ und [**AB-A₂**]⁺ sind diese scheinbaren Banden am rechten Rand der Spektren zu erkennen. Sie werden daher nicht berücksichtigt.

Das Absorptionsmaximum der B-Bande verschiebt sich beim Übergang von [**AB-A₂**]⁺ über [**KA-VA**]⁺ zu [**KA-V₂**]⁺ von 15900 cm^{-1} über 12500 cm^{-1} zu 11100 cm^{-1} .

Die einfache Substitution führt also auch hier zu einem starken Shift von 3400 cm^{-1} , während die zweite Substitution nur einen bathochromen Shift von 1400 cm^{-1} zur Folge hat. Die Intensitäten der B-Banden der Radikalkationen zeigen jedoch den umgekehrten Trend wie die der Dikationen. Mit steigender Anzahl an Rutheniumvinyl-Substituenten halbiert sich die Intensität der B-Banden jeweils.

Die Substitution mit einem Rutheniumvinyl-Fragment führt auch bei der A-Bande zu einem starken Shift von 2200 cm^{-1} . Die weitere Substitution hat allerdings nahezu keinen Einfluss mehr auf die Energie der Absorptionsbande ($\Delta\tilde{\nu} = 100\text{ cm}^{-1}$). Auch bei den Intensitäten wird ein anderer Trend beobachtet. Die A-Banden von [**KA-VA**]⁺ und [**AB-A₂**]⁺ weisen in etwa die gleichen Extinktionskoeffizienten auf. Die A-Bande von [**KA-V₂**]⁺ hat jedoch nur eine sehr geringe Intensität. Dies und die fehlende Schwingungsstruktur bei [**KA-V₂**]⁺ deutet auf einen Unterschied in der Natur des Übergangs hin. Die Ursachen für diese Unterschiede sollten quantenchemische Rechnungen eruieren (Abschnitt 3.5.2.2 auf Seite 182).

3.4. Thermische (Z)/(E)-Isomerisierung von Z-**AB-AE**.

Im Rahmen der Untersuchung von Substituenteneinflüssen auf die Rate der Isomerisierung von verschiedenen Rutheniumalkinyl- und Dialkylamino-substituierten Diphenyldiazenen, wurde auch die Verbindung **E-AB-AE** untersucht (Schema 3.1 auf Seite 130). Dabei traten Probleme mit der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse auf. Eine verdünnte Lösung des jeweiligen (E)-Diphenyldiazens wurde dazu mit einer blauen LED bei 460 nm bestrahlt (für genauere Details siehe Lit.:²⁹⁵). Diese Wellenlänge liegt im Bereich der $\pi-\pi^*$ -Bande des (E)-Diphenyldiazens und führt daher zu einer photoinduzierten Isomerisierung zum (Z)-Isomer. Die darauf folgende thermische Reiso-merisierung des (Z)-Isomers wurde mithilfe von UV/Vis-spektroskopischen Methoden verfolgt. Bei der Serie konnten keine brauchbaren Ergebnisse für Lösungen in CH₂Cl₂ erhalten werden. Entweder wurde nur wenig (Z)-Isomer gebildet oder die Reiso-merisierungsgeschwindigkeit ist so hoch, dass kein (Z)-Isomer detektiert werden kann.

Die UV/Vis-Spektroskopie ermöglicht zwar das Verfolgen des Verlaufs der Isomerisierung, hat aber auch gewisse Nachteile. Um Informationen über den Verlauf der Isomerisierung zu erhalten, muss die Probe mit Licht bestrahlt werden. Dadurch wird das Ergebnis unter Umständen verfälscht, selbst wenn nicht über den gesamten UV/Vis-

^vMaximum der Einhüllenden aller Einzelbanden, welche in Abb. 3.10 auf Seite 159 schwarz dargestellt ist; Die Interpretation der einzelnen gaußförmigen Banden der B-Bande ist nicht sinnvoll, da sie nicht zwingend realen Übergängen entsprechen.

Bereich gemessen wird, sondern nur monochromatisch die Absorbanz verfolgt wird. Es muss immer im Bereich der $\pi-\pi^*$ -Bande gemessen werden, da sich hier die deutlichsten Unterschiede zwischen (*Z*)- und (*E*)-Isomer ergeben. Außerdem überlappen sich die $\pi-\pi^*$ -Banden der beiden unterschiedlichen Isomere zumeist. Dies ist schon bei der Anregung und der Erzeugung des photostationären Zustandes hinderlich. Bei der Analyse des Verlaufs der Isomerisierung erschwert diese Überlappung vor allem die einfache Analyse, da der zeitliche Verlauf der Konzentrationen der beiden beteiligten Isomere nicht getrennt voneinander verfolgt werden kann. Auch muss für die *UV/Vis*-Spektroskopie mit stark verdünnten Lösungen gearbeitet werden, was die Anfälligkeit der Messungen gegenüber Verunreinigungen im Lösungsmittel wie z.B. Sauerstoff, Wasser oder Additive aus dem Lösungsmittel erhöht. Diese können den photoangeregten Zustand quenchen und damit einer Isomerisierung zur (*Z*)-Form entgegenwirken.

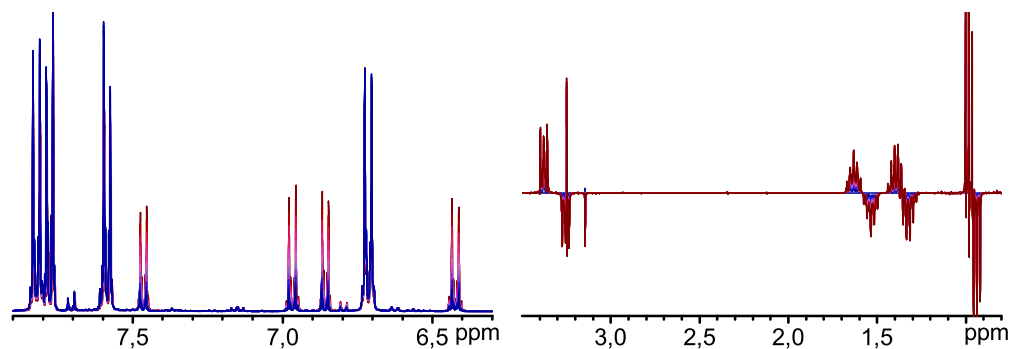


Abbildung 3.11.: Zeitlicher Verlauf der thermischen Isomerisierung von *Z-AB-AE* im ^1H -NMR: *links*: Verlauf von rot ((*Z*)-Isomer) nach blau ((*E*)-Isomer); *rechts*: Differenzdarstellung des Bereichs der Alkyl- bzw. Alkinprotonen: (*Z*)-Isomer (*nach unten*) und (*E*)-Isomer (*nach oben*).

Um die Ursachen für die genannten Probleme bei der Messung der Isomerisierungsraten in CH_2Cl_2 zu erfassen, wurde als einfache Verbindung *E-AB-AE* gewählt. Die stark donorsubstituierten Rutheniumalkinyl-Komplexe zeigen eine noch höhere Isomerisierungsrate und sind daher noch schwerer zu untersuchen.²⁹⁵ In einem ersten Test konnte bei einer Probe von *E-AB-AE* in CD_2Cl_2 in einem NMR-Rohr bei Bestrahlung mit der blauen LED eine Farbänderung beobachtet werden. Daraufhin wurde eine ausführliche Studie der Isomerisierung mit einem Messprogramm vorgenommen, das eine exakte Taktung der Messungen und eine Temperierung der Probe auf 293,0 K erlaubt. Der zeitliche Verlauf der thermischen Isomerisierung nach 5-minütiger Bestrahlung einer

Probenlösung aus 20 mg *E*-**AB-AE** in 0,6 mL CD₂Cl₂ ist in Abb. 3.11 auf der vorherigen Seite dargestellt.

Eindeutig sind zwei Sätze von Signalen zu erkennen, wobei der Signalsatz der einen Verbindung im Verlauf der Messung zugunsten des Signalsatzes der zweiten zunimmt. Aufgrund der Asymmetrie der Verbindungen *E*-**AB-AE** und *Z*-**AB-AE** sind jeweils zwei Dubletts von Multipletts pro Phenylring zu erkennen. Die Signale der beiden Verbindungen können vollständig voneinander getrennt beobachtet werden, wodurch sich die Konzentrationen der beiden Verbindungen und ihre Verhältnisse zueinander exakt bestimmen lassen. Für die Alkylprotonen ist dies nicht gegeben, da die Multiplizität des Signals und der geringe Unterschied der chemischen Verschiebungen zu einer stärkeren Überlappung führen. Daher ist in Abb. 3.11 auf der vorherigen Seite eine Darstellung gewählt, bei der die Differenz der Spektren vom ersten Spektrum, nach 5-minütiger Bestrahlung, abgebildet ist. Auch hier sind eindeutig die zwei verschiedenen Signalsätze von zwei Verbindungen zu erkennen, welche jeweils einen ⁿBu₂N-Rest und einen Ethinylrest tragen.

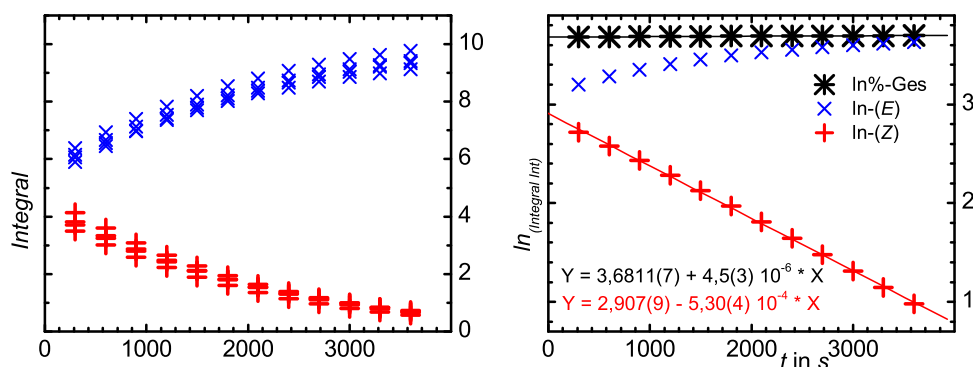


Abbildung 3.12.: Zeitlicher Verlauf der Integralintensitäten während der thermischen Isomerisierung von *Z*-**AB-AE**: *links*: Integrale der vier aromatischen Protonen von (*E*)-Isomer (blau) und (*Z*)-Isomer (rot); *rechts*: Logarithmische Auftragung der summierten und normierten Integrale der aromatischen Protonen mit linearer Kurvenanpassung.

Zur kinetischen Auswertung werden nur die Arylprotonen berücksichtigt, da hier eine eindeutige Separierung der Signale der beiden Verbindungen gegeben ist, was die Bestimmung ihrer jeweiligen Konzentration ermöglicht. Der zeitliche Verlauf dieser vier Integrale ist in Abb. 3.12 dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass alle vier Integrale (im Rahmen der Messgenauigkeit) gut übereinstimmende Verläufe zeigen. Zur Bestimmung der Integrale wurde für alle Spektren der exakt gleiche ppm-Bereich gewählt. Die

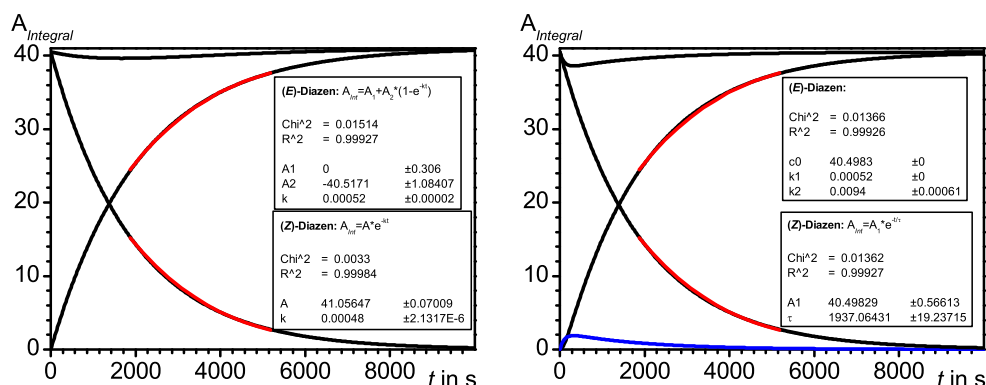


Abbildung 3.13.: Kurvenanpassung der summierten und normierten Integralintensitäten der aromatischen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum; *links*: Nach dem Modell 1. Ordnung (Gleichung (3.1)); *rechts*: Nach dem Modell 1. Ordnung mit Konsekutivreaktion (Gleichung (3.2) auf der nächsten Seite).

Integrale wurden nicht auf die absolute Signalintensität im NMR-Rohr bezogen. Es wurde eine geringfügige Abweichung dieser Intensität zu Beginn der Messung beobachtet. Die gleiche Abweichung wurde auch bei dem als Verunreinigung enthaltenen Silikonfett gefunden. Deshalb wurde das Integral des Silikonfettes als interner Standard benutzt und seine Intensität auf Eins gesetzt. Im weiteren Verlauf wurden mittlere Integralhöhen benutzt, welche durch Summation über alle Integrale der jeweiligen Verbindung im aromatischen Bereich gebildet wurden. Zusätzlich lässt sich die Gesamtintensität der beobachteten Verbindungen durch Summation der beiden mittleren Intensitäten von (E)- und (Z)-Isomer bilden.

Unter der Annahme einer einfachen, irreversiblen Reaktion erster Ordnung ergibt sich nach Lösen des differentiellen Zeitgesetzes eine Abhängigkeit der Konzentrationen nach:

$$\begin{aligned}
 &A \longrightarrow B \\
 &c_A = c_A^0 \cdot e^{-kt} \quad c_B = c_A^0 \cdot (1 - e^{-kt}) \quad (3.1)
 \end{aligned}$$

Eine logarithmische Auftragung der Konzentration zum Zeitpunkt t gegen die Zeit muss also linear in der Konzentration von A sein, welche in diesem Fall dem (Z)-Isomer entspricht. Wie in Abb. 3.12 auf der vorherigen Seite dargestellt, ist die Übereinstimmung mit diesem Modell sehr gut. Allerdings wird auch eine zeitliche Abhängigkeit der Gesamtkonzentration beobachtet. In der logarithmischen Auftragung in Abb. 3.12 auf der vorherigen Seite ist die Steigung sehr gering. Deutlicher wird dies in Abb. 3.13. Zwar kann mithilfe des Modells der Kinetik erster Ordnung auch die Konzentration an E - AB - AE

mit guten R -Werten angepasst werden. Die beiden ermittelten Geschwindigkeitskonstanten weichen jedoch um $\approx 8\%$ voneinander ab. Wenn die Gesamtkonzentration an **E-AB-AE** und **Z-AB-AE** während der Messung nicht konstant ist, kann es sich nicht um eine einfache irreversible Reaktion 1. Ordnung handeln. Es muss mindestens eine weitere Spezies in der Probenlösung vorhanden sein. Sie könnte intermediär auftreten, so dass ihre Konzentration zu gering ist, als dass sie detektiert werden kann. Auch eine schnelle reversible Reaktion könnte zu einem Austausch führen der eine Detektion verhindert. In jedem Fall muss ein zusätzlicher Reaktionspfad berücksichtigt werden. Im einfachsten Fall handelt es sich dabei entweder um eine Parallel-Reaktion oder um eine irreversible Konsekutiv-Reaktion 1. Ordnung. Letzteres Modell lässt sich durch die folgenden Gleichungen einfach beschreiben und eignet sich daher als erster Ansatzpunkt:



$$c_A = c_A^0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (3.2b)$$

$$c_Z = \frac{k_1 \cdot c_A^0}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (3.2c)$$

$$c_B = \frac{c_A^0}{k_2 - k_1} \cdot (k_2 \cdot (1 - e^{-k_1 t}) - k_1 \cdot (1 - e^{-k_2 t})) \quad (3.2d)$$

$$c_A^0 = 40,5 \pm 0,6 \quad k_1 = (5,16 \pm 0,05) \times 10^{-4} \text{s}^{-1} \quad k_2 = (9,4 \pm 0,6) \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$$

Das Zeitgesetz für die Konzentration von **Z-AB-AE** entspricht dem für eine irreversible Kinetik 1.Ordnung. Da sich die Anfangskonzentration an **E-AB-AE** (c_A^0) in der Probenlösung anhand einer Messung vor der Bestrahlung ermitteln lässt, kann auf diese Weise der kleine Ausschnitt der Messung auf einen virtuellen Zeitpunkt 0 extrapoliert werden, bei dem **Z-AB-AE** zu 100% vorliegt (an diesem Punkt beträgt die summierte Integralintensität 40,5). Auf der so berechneten x -Achse können die drei Kurven der summierten Intensitäten von (Z)- und (E)-Isomer sowie die Gesamtintensität mit den oben dargestellten Gleichungen angepasst werden. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in Gleichung (3.2) angegeben. Wie Abb. 3.13 auf der vorherigen Seite zeigt, ergibt sich eine hervorragende Übereinstimmung der experimentellen Daten mit dem Modell einer irreversiblen Kinetik 1. Ordnung und einer irreversiblen Konsekutivreaktion 1. Ordnung. Dargestellt ist die extrapolierte Kurve, die erklärt, warum die intermediäre Spezies nicht in den NMR-Spektren beobachtet werden kann. Ihre Intensität liegt im zugänglichen Bereich (ausgehend vom photostationären Zustand) unterhalb von 2,20% der

Ausgangskonzentration an *E*-**AB-AE**. Die thermische Isomerisierung von *Z*-**AB-AE** kann also mit NMR-spektroskopischen Methoden verfolgt und kinetisch ausgewertet werden. Die Halbwertszeit der Abnahme der Konzentration von *Z*-**AB-AE** berechnet sich zu $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = 1343 \pm 13$ s bei 293,0 K.

Zusätzlich zu der Eignung bezüglich einer kinetischen Auswertung ermöglicht die Verfolgung mittels NMR-spektroskopischer Methoden auch eine weitgehende Charakterisierung der photochemisch erzeugten Verbindungen. So können die NMR-Spektren der Isomere mittels 2D-NMR-spektroskopischer Methoden exakt zugeordnet werden. Die Zuordnung der Signale in den NMR-Spektren ist in Tab. A.5 auf Seite 365 zusammengefasst. Außerdem sollte sich mittels NOESY-Spektroskopie ein Beweis erbringen lassen, dass es sich bei der durch Bestrahlung bei 460 nm erzeugten Spezies wirklich um die (*Z*)-Form handelt. Dieser Beweis gelingt jedoch nicht, da das erwartete Kreuzsignal der beiden *ortho* zur Azogruppe stehenden Arylprotonen nicht beobachtet werden kann. Das NOESY-Spektrum ist in Abb. A.6 auf Seite 367 dargestellt. Sehr gut ist die Zuordnung für die Arylprotonen des (*Z*)-Isomers anhand der Kreuzsignale zu erkennen. An den im rechten Teil der Abbildung durch Kreise markierten Stellen fehlt jedoch das Kreuzsignal für den Austausch zwischen den *ortho*-Protonen, weshalb keine Bestätigung der Identität der photochemisch erzeugten Spezies gelingt.

Daher wurde die Isomerisierung auch im *IR*-Bereich untersucht. Molekülschwingungen sind charakteristisch für die Strukturmerkmale und daher sehr empfindlich gegenüber Änderungen wie sie durch eine (*Z*)/(*E*)-Isomerisierung verursacht werden. Auch in der *IR*-Küvette mit CaF₂-Gläsern konnte eine photochemische Isomerisierung zum (*Z*)-Isomer erreicht werden. Dabei wurde, um Effekte durch unterschiedliche Lösungsmittel auszuschließen, das gleiche Lösungsmittel, also CD₂Cl₂, verwendet. Es werden charakteristische Banden beobachtet die den beiden Verbindungen zugeordnet werden können.

Eindeutige, nicht von denen des (*E*)-Isomers überlagerte Banden des (*Z*)-Isomers werden bei 1467 cm⁻¹ und 1121 cm⁻¹ beobachtet. Der Großteil der Banden zeigt eine höhere Intensität für das (*E*)-Isomer (Abb. 3.14 auf der nächsten Seite *links*). Nur die beiden Banden bei 1394 cm⁻¹ und 1157 cm⁻¹ sind frei von Überlagerungen und eignen sich daher für eine Kurvenanpassung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten. Wieder kann unter der Annahme einer einfachen Kinetik erster Ordnung eine sehr gute Übereinstimmung mit jeweils beiden Kurven an diesen Punkten gefunden werden. Es wurden dabei jeweils beide Kurven eines Isomers gleichzeitig mit einer gemeinsamen Geschwindigkeitskonstante angepasst. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Abnahme

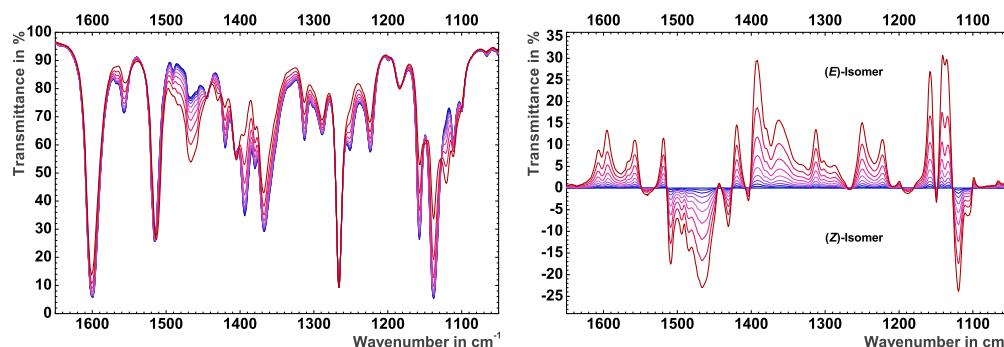


Abbildung 3.14.: Zeitlicher Verlauf der thermischen Isomerisierung von Z-**AB-AE** im *IR*; *links*: Veränderung der *IR*-Spektren von Z-**AB-AE** (rot) zu E-**AB-AE** (blau); *rechts*: Zeitlicher Verlauf der Abweichung des gemessenen *IR*-Spektrums von dem der photochemisch erzeugten Spezies.

an (Z)-Isomer und für die Zunahme an (E)-Isomer sind nahezu identisch ($(2,614 \pm 0,003) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ bzw. $(2,640 \pm 0,005) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, das entspricht einer Abweichung von 1,0 %) und die *R*-Werte liegen oberhalb von 0,9999.

Die Entscheidung darüber, ob wie bei der NMR-Kinetik ein Zwischenprodukt auftritt oder nicht ist aufgrund der Überlappung und der damit fehlenden Möglichkeit das Spektrum des (Z)-Isomers zu bestimmen, nicht möglich. Oft können jedoch intermediär auftretende Zwischenprodukte nicht identifiziert werden, da sie nur sehr kurzlebig sind. Dies ist auch hier der Fall. Das Zwischenprodukt tritt auch bei NMR-spektroskopischer Beobachtung nur zu Beginn der kinetischen Messung in nennenswerten Konzentrationen auf. Zudem wird eine 20-fach höhere Geschwindigkeitskonstante im *IR* von $(2,614 \pm 0,003) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ gegenüber $(5,16 \pm 0,05) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ im NMR beobachtet. Die Halbwertszeit beträgt $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = 262,5 \pm 0,5 \text{ s}$ bezogen auf die Abnahme der Konzentration des (Z)-Isomers. Das entspricht in etwa 4,3 min gegenüber 22,4 min in der NMR-Kinetik.

Bei der Messung in der *UV/Vis*-Spektroskopie wurde eine so hohe Isomerisierungsrate beobachtet, dass gar kein Z-**AB-AE** nachweisbar war. Dieser Unterschied kann nicht auf unterschiedliche Messtechniken zurückzuführen sein. Er muss auf einen inhärenten Fehler bei der Messung oder der Probenvorbereitung zurückzuführen sein oder durch die stark unterschiedlichen Konzentrationen der Substanz bedingt sein. Da für die NMR, die *UV/Vis*- und die *IR*-Spektroskopie jeweils das gleiche Lösungsmittel verwendet wurde, können Verunreinigung z.B. durch Stabilisatoren wie dem in CH_2Cl_2 enthaltenen 1-Penten ausgeschlossen werden. Als erster Ansatz bietet sich eine Verunreinigung durch

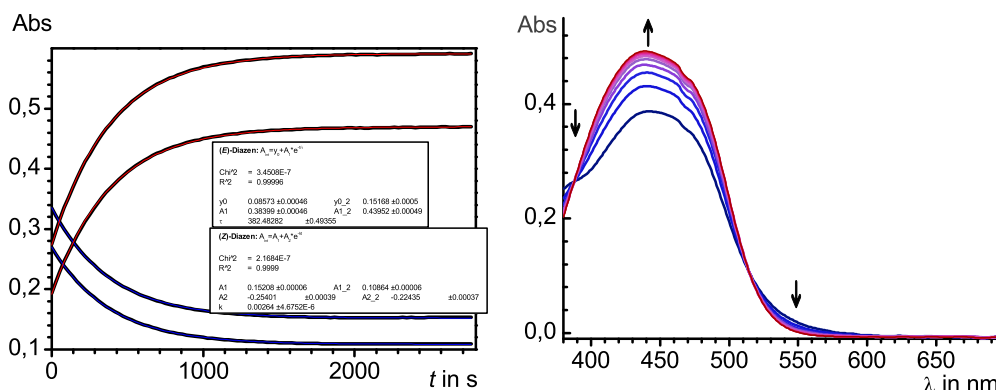


Abbildung 3.15.: *Links:* Zeitlicher Verlauf der thermischen Isomerisierung von *Z*-**AB-AE** im IR-Bereich; Dargestellt sind die Abnahme von *Z*-**AB-AE** bei 1467 cm^{-1} und 1121 cm^{-1} (abfallende Kurven) und die Zunahme an *E*-**AB-AE** bei 1394 cm^{-1} und 1157 cm^{-1} (ansteigende Kurven). Zusätzlich sind die mit dem jeweiligen Modell angepassten Kurven für (*Z*)-Isomer (blau) und für (*E*)-Isomer (rot) über die schwarzen, experimentellen Kurven gelegt; *rechts:* Zeitlicher Verlauf der thermischen Isomerisierung von *Z*-**AB-AE** im UV/Vis nach Bestrahlung einer Probe zwischen zwei transparenten Klebestreifen. Der Abstand zwischen den einzelnen Spektren beträgt 11,4s.

z.B. Sauerstoff in der Lösung an. Um das zu überprüfen wurde die unter Inertgas präparierte NMR-Lösung nach Abschluss der Messungen für ca. 1 min durch Öffnen der Kappe der Luft ausgesetzt und nach dem erneuten Verschließen geschüttelt. Nach dem Öffnen konnte auch im NMR-Spektrum keine Bildung des (*Z*)-Isomers nachgewiesen werden. Um Luftsauerstoff als Ursache auszuschließen, wurden weitere Messungen der UV/Vis-Spektren vorgenommen, bei denen die Probenlösung mithilfe einer Turbomolekularpumpe drei „freeze-pump-thaw“-Zyklen bei $p \approx 5 \times 10^{-7}$ mbar unterzogen wurde. Auch in der so nahezu vollständig entgasten Lösung wird kein (*Z*)-Isomer im UV/Vis-Spektrum beobachtet. Als nächster Schritt wurde versucht, (Luft-)Feuchtigkeit als Ursache auszuschließen. Dazu wurde die Küvette bei $\approx 1 \times 10^{-3}$ mbar ausgeheizt und dabei das *E*-**AB-AE** resublimiert. Nach erneutem Befüllen mit ausgiebig über CaH_2 -getrocknetem CH_2Cl_2 konnte eine geringfügige Isomerisierung und eine thermische Isomerisierung mit einer Halbwertszeit von mehreren Sekunden beobachtet werden.

Dies legt den Schluss nahe, dass im Lösungsmittel in Spuren enthaltenes Wasser die Ursache für die schnelle thermische Isomerisierung ist. Die hohe Halbwertszeit in den NMR-spektroskopischen Methoden lässt sich auf die hohe Konzentration von ca. $160\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ gegenüber Konzentrationen im Bereich von wenigen $10^{-6}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei den UV/Vis-spektroskopischen Messungen zurückführen. Die Konzentration in der IR-Küvette und der NMR-Probe sind vergleichbar und deutlich höher als in der UV/Vis-spektroskopischen

Messung. Um eine Untersuchung im *UV/Vis* doch noch zu ermöglichen, wurde versucht, eine Probe von *Z-AB-AE* im Festkörper zu untersuchen. Dazu wurde das Pulver zwischen zwei Schichten Tesafilm aufgebracht, welche dann bestrahlt und anschließend in den Strahlengang eingebracht wurden. Dabei war es möglich, einen photostationären Zustand zu erreichen, von dem eine thermische Isomerisierung aufgezeichnet werden kann. Die Halbwertszeit kann nur abgeschätzt werden, da sich die Spektren der Isomere überlagern. Sie beträgt ca. 20 s. Das belegt, dass Wasserspuren die Ursache für die verschiedenen Isomerisierungsgeschwindigkeiten bei den unterschiedlichen Messmethoden sind.

3.5. Quantenchemische Berechnungen

3.5.1. Unterstützung der Ergebnisse der thermischen Isomerisierung

Um die besprochenen, experimentellen Ergebnisse besser verstehen zu können und zu verifizieren wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Bei der Untersuchung der Isomerisierung von *Z-AB-AE* konnte kein zwingender Nachweis erbracht werden, dass es sich bei den photochemisch erzeugten Spezies um die (*Z*)-Form der Verbindung handelt. Als Methode zur Bestätigung der Struktur eignen sich die *IR*-spektroskopischen Messungen. Ein Vergleich der experimentellen mit den berechneten *IR*-Spektren kann diese Bestätigung liefern. Eine Berechnung der *IR*-Spektren ist mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie sehr zuverlässig möglich. Die Berechnungen an *E-AB-AE* und *Z-AB-AE* wurde mithilfe des *Gaussian 09* Programmpakets und dem *B3LYP*-Funktional durchgeführt.³²⁴ Für die Berechnung von Molekülschwingungen liefert der triple- ζ Basissatz 6-311+G(*d,p*) signifikant bessere Ergebnisse als der einfachere Standard-Basissatz 6-31G(*d*).³²⁵ Die Rechnung wurde nicht im Vakuum, sondern mithilfe des „polarised continuum model“ in einem Lösungsmittelkäfig durchgeführt, wobei CH₂Cl₂ als Lösungsmittel verwendet wurde. Da beide Moleküle eine hohe Flexibilität der Diphenyldiazene-Funktion aufweisen und damit ein breites, flaches Minimum der Energiehyperfläche zu erwarten ist, wurden enge Konvergenzkriterien verwendet.

Die berechneten Strukturen weisen alle Merkmale eines (*Z*)- bzw. (*E*)-konfigurierten Diphenyldiazens auf (Tab. 3.13 auf der nächsten Seite). Die Abweichungen der Azogruppe von der Planarität sind beim (*E*)-Isomer sehr gering. Die Phenylringe sind nur geringfügig gegeneinander verdreht. Das korreliert nur bedingt mit den Werten des zugrunde liegenden (*E*)-**1,2-AB**, dessen Strukturdaten im Festkörper ebenfalls in der Tabelle aufgeführt wurden. Hier sind die Phenylringe sehr viel stärker gegen die C=N=N-C-

Tabelle 3.13.: Mithilfe von *B3LYP/6-311G(d,p)/PCM*-berechnete Strukturparameter von *E-AB-AE* und *Z-AB-AE* in seinen Oxidationszuständen; Vergleich mit den Strukturdaten von (*E*)-**1,2-AB** und (*Z*)-**1,2-AB** im Kristall;^{270,308} Bindungsabstände *d* und *l* in Å; *q*-Werte in %; zur Bezeichnung der Winkel vergleiche Abb. 2.1 auf Seite 34.

	<i>E-AB-AE</i>		(<i>E</i>)- 1,2-AB	<i>Z-AB-AE</i>		(<i>Z</i>)- 1,2-AB
$d_{N=N}$	1,2642		1,2430	1,2562		1,2510
l_{C-N}	1,3944	1,4131	1,4330	1,4106	1,4276	1,4430
<i>q</i>	30,1	20,3	-1,1	30,4	15,7	18,3
<i>q'</i>	49,7	24,3	-7,8	47,1	21,7	-0,6
$l_{N-Ph}, l_{C\equiv C}$	1,3752	1,2067		1,3702	1,2067	
\sphericalangle_{R-N-R}	118,7			117,5		
θ	-0,3		0,0	-11,4		-7,7
φ	2,6		0,0	67,1		64,3
ϕ	1,0	1,5	-16,7	-23,5	-54,9	-52,2

Ebene verdreht. In der Kristallstruktur sind die N=N-Abstände etwas kürzer, was auf Packungseffekte im Festkörper zurückzuführen ist. Die (*Z*)-Form ist deutlich verdreht wie sich an den hohen Abweichungen der Interplanarwinkel φ und ϕ zeigt. Diese sind vergleichbar mit den im Kristall des (*Z*)-**1,2-AB** gefundenen Werten. Der ⁿBu₂N-substituierte Phenylring ist weniger stark aus der C–N=N–C-Ebene herausgedreht als der ethinylsubstituierte. Die Struktur des (*Z*)-Isomers ist deutlich asymmetrisch. Als Beispiele seien nur die beiden Torsionswinkel $\phi = -54,9^\circ$ bzw. $-23,5^\circ$ genannt. Der Ring mit der Aminfunktion steht deutlich stärker mit der N=N-Doppelbindung in Konjugation als der Phenylring mit dem Alkin. Beim (*E*)-Isomer sind die Unterschiede geringer (1,0° und 1,5°) der Trend ist jedoch der gleiche. Die Bindungslänge der zentralen N=N-Bindung ist für das (*Z*)-Isomer kürzer, da die verminderte Konjugation zu den Phenylringen eine Stärkung der Bindung verursacht.

Die berechneten *IR*-Spektren sind in Abb. A.7 auf Seite 367 dargestellt und jeweils dem entsprechenden, experimentellen Spektrum gegenübergestellt. Die vier Vibrationen, welche zur Auswertung und zur Untersuchung der Kinetik verwendet wurden, sind ebenfalls dargestellt. Für *Z-AB-AE* wurde die Differenzdarstellung der Kinetik gewählt, da nur hier die Schwingungen des (*Z*)-Isomers erkennbar sind. Die Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Spektren beim (*E*)-Isomer ist in Anbetracht der Komplexität des Moleküls sehr gut. Damit tragen die berechneten *IR*-Spektren zur Verifizierung der *IR*-spektroskopischen Verfolgung der Isomerisierung bei. Nur wenn das Spektrum des Isomers, dessen Struktur eindeutig bekannt ist, mit der Methode korrekt errechnet werden kann, können auch sinnvolle Rückschlüsse auf die Struktur des (*Z*)-Isomers

gezogen werden. Die beiden Schwingungsmoden, welche oberhalb der Spektren dargestellt sind, zeigen starke Anteile von δ_{C-H} -Schwingungen der n Butylgruppen, welche in Lösung sehr variable Konformationen einnehmen. Alle zur kinetischen Auswertung herangezogenen Schwingungen weisen Beiträge der N=N-Streckschwingungen auf. Auch das berechnete *IR*-Spektrum des (*Z*)-Isomers stimmt sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Es kann also bestätigt werden, dass es sich bei der durch photochemische Anregung der konzentrierten *E-AB-AE*-Lösungen erzeugten Spezies tatsächlich um das (*Z*)-Isomer handelt.

3.5.2. Unterstützung der Ergebnisse der gemischtvalenten Radikalkationen

Auch um die Ergebnisse zu den gemischtvalenten Radikalkationen zu untermauern eignen sich die quantenchemischen Rechnungen. Zur Berechnungen an gemischtvalenten Rutheniumvinyl-Komplexen wird zumeist das *PBE1PBE*-Funktional zusammen mit dem 6-31G(*d*) Basissatz für die Hauptgruppenelemente und Stuttgart-Pseudopotentiale für die Rutheniumatome verwendet.^{17,166} Dieses Funktional liefert recht gute Ergebnisse für die gemischtvalenten Rutheniumvinyl-Komplexe und wird daher und aufgrund der besseren Vergleichbarkeit mit anderen Studien zu ähnlichen Komplexen verwendet. Es eignet sich auch hervorragend für die Berechnung von *UV/Vis*-Spektren mithilfe der *TDDFT*-Methode.³²⁶ Um den Aufwand der Rechnungen zu reduzieren, werden die P^iPr_3 -Liganden durch PMe_3 -Liganden repräsentiert. Diese Näherung hat sich bei einer Vielzahl von quantenchemischen Berechnungen an Vinylkomplexen des Rutheniums bewährt.^{17,86,166} Auch die n Butylreste am Amin wurden zu Methylresten vereinfacht. Eine Überprüfung dieser Näherung wurde für die vollständige Geometrie des Radikalkations von **KA-VA** durchgeführt, die relevanten Bindungsabstände sind nahezu identisch.

Die berechneten Strukturen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den üblichen Werten von Diphenyldiazenen. Dies ist in den jeweiligen Tabellen 3.14, 3.15 und 3.16 auf den folgenden Seiten zusammengestellt. Bei den Rechnungen zu den Dikationen wurden auch Triplett-Zustände berechnet. Ihre Energie ist jedoch durchweg höher als die der entsprechenden Singulett-Zustände. Die Bindungslängen zwischen der Azogruppe und den Phenylringen (d_{C-N}) ist abhängig von dem Substituenten (Rutheniumvinyl oder R_2N-) und damit nicht direkt mit (*E*)-**1,2-AB** zu vergleichen. Der geringere N-C-Abstand zu den R_2N -substituierten Ringen äußert sich auch in einer höheren chinoiden Verzerrung dieser Ringe. Alle drei Strukturen sind auf Stufe der Neutralverbindung vollständig planar, nur **KA-V₂** weicht davon mit $\varphi = 4,1^\circ$ ab (dem Winkel zwischen den beiden Phenylring-Ebenen). Auch die Vinylbindung ist bei **KA-V₂** nicht ganz

Tabelle 3.14.: Mithilfe von *DFT/PBE1PBE/6–31G(d)/PCM*-berechnete Strukturparameter von **AB-A₂** in seinen Oxidationszuständen; Energie *E* in Hartree; Bindungsabstände *d* und *l* in Å; *q*-Werte in %.

	Neutral	Radikalkation		Dikation			
				Singulett		Triplett	
<i>E</i>	–839,7238	–839,5499		–839,3420		–839,3220	
<i>d</i> _{N=N}	1,264	1,291		1,281		1,253	
<i>l</i> _{C–N}	1,399	1,362	1,362	1,304	1,304	1,395	1,396
<i>l</i> _{N–Ph}	1,367	1,345	1,345	1,319	1,319	1,349	1,348
<i>q</i>	23	59	59	105	105	42	42
<i>q'</i>	39	70	70	109	109	64	64
\angle_{R-N-R}	119,8	118,7	118,7	114,8	114,8	115,8	115,6
θ	0,0	0,0		–62,6		0,4	
φ	0,0	0,1		76,4		1,9	
ϕ	0,1	0,0	0,1	–8,6	–8,5	24,6	–22,8

koplanar zu der des benachbarten Phenylringes. Bei **KA-VA** ist auch die Vinylbindung koplanar mit der Molekülebene, die Abweichung von $-0,9^\circ$ zur Ebene des Phenylringes ist vernachlässigbar. Die Bindungsabstände innerhalb der Rutheniumvinyl-Einheiten stimmen gut mit den Werten überein, welche üblicherweise bei *DFT*-Rechnungen an Rutheniumvinyl-Komplexen erhalten werden. Auch mit den Werten, welche bei den Molekülstrukturen der Diphenylethen-Komplexe im vorherigen Kapitel erhalten wurden, sind sie gut vergleichbar.

Die auffälligsten strukturellen Änderungen bei der Oxidation der drei substituierten Diphenyldiazen-Verbindungen ist die Veränderung der Doppelbindungsalternanz im organischen Brückenliganden. Sie äußert sich in steigenden N=N-Bindungsabständen und einer Verkürzung der N–C-Bindungen zu den Phenylringen. Als deutlichste Indikatoren dafür sind die *q*-Werte der chinoiden Verzerrung geeignet. Sie nehmen deutlich zu und steigen für die zweifach oxidierten Formen auf nahezu 100 %. Dies entspricht einem vollständig chinoid verzerrten Phenylring. Deutliche Indikatoren sind zudem für die Amino-Substituenten der Me–N–Me-Bindungswinkel und der N–C-Abstand zum Phenylring. Bei den Rutheniumvinyl-Fragmenten bleibt die Vinylbindung auch bei den oxidierten Formen relativ planar, die Diederwinkel betragen bei allen Vertretern ca. $1-3^\circ$. Während bei **KA-VA** eine geringfügige Zunahme beobachtet wird, nimmt bei **KA-V₂** die Planarität der Vinylbindung sogar zu. Als Indikatoren für den Oxidationszustand eignen sich der C≡O-Bindungsabstand und ganz besonders der P–Ru–P-Bindungswinkel.

Tabelle 3.15.: Mithilfe von *DFT/PBE1PBE/6-31G(d)/PCM*-berechnete Strukturparameter von **KA-VA** in seinen Oxidationszuständen; Energie *E* in Hartree; Bindungsabstände *d* und *l* in Å; *q*-Werte in %.

<i>E</i>	Neutral		Radikalkation		Dikation			
					Singulett		Triplett	
	-2372,3361		-2373,7979		-2372,1325		-2372,1228	
$d_{N=N}$	1,263		1,286		1,323		1,260	
l_{C-N}	1,403	1,395	1,372	1,365	1,333	1,326	1,402	1,397
$l_{C\beta/N-Ph}$	1,464	1,365	1,426	1,348	1,390	1,326	1,443	1,348
$d_{C=C}$	1,350		1,382		1,416		1,389	
$d_{C\equiv O}$	1,167		1,160		1,155		1,155	
<i>q</i>	21	26	52	53	93	92	27	46
<i>q'</i>	28	42	60	65	99	98	38	66
\angle_{R-N-R}	119,7		118,9		117,8		117,8	
\angle_{P-Ru-P}	175,3		171,4		163,6		163,1	
θ/φ	-0,1	0,3	0,9	2,0	8,7	12,9	2,6	11,0
ϕ	0,2	0,1	0,6	0,4	2,6	1,6	-0,2	9,6
$\theta_{C=C}$	0,6		-1,6		2,7		-0,4	
$\phi_{C=C}$	-0,9		-1,1		-1,4		-1,5	

Dieser ist Ausdruck einer verstärkten Verzerrung der Koordinationssphäre des quadratisch pyramidal umgebenen Rutheniumzentrums.

Die Oxidation von **AB-A₂** führt zu Verzerrungen innerhalb des gesamten Moleküls, so dass auf der Stufe des Dikations starke Abweichungen der Azo-Funktion von der Planarität beobachtet werden. Die θ -Werte von $-62,6^\circ$ zeigen einen völligen Verlust der Planarität an. Die Doppelbindung folgt daher nicht dem Trend der anderen Verbindungen, demzufolge eine kontinuierliche Verlängerung des $d_{N=N}$ -Abstandes mit steigendem Oxidationszustand beobachtet wird. Die Phenylringe sind fast vollständig gegen die Ebene der Azogruppe verdreht. Trotzdem werden hohe chinoide Verzerrungen und niedrige l_{C-N} -Abstände sowohl zur Azo- als auch zur Dimethylamino-Gruppe berechnet. Diese Effekte treten nur bei **AB-A₂** auf und deuten auf eine Oxidation hin, die vorwiegend an der Azogruppe stattfindet. Bei den Rutheniumvinyl-Verbindungen wird dagegen ein Großteil der Elektronendichte von der Metallvinyl-Einheit abgezogen.

Die Rechnung des Radikalkations von **KA-V₂** mit dem *PBE1PBE*-Funktional konvergiert zu einem Minimum, es wird jedoch eine völlig delokalisierte Struktur erhalten. Dies widerspricht dem *IR*-spektroskopischen, experimentellen Befund einer nur teilweisen Valenzdelokalisation. Versuche die Symmetrie mit geringfügig veränderten Ausgangszuständen zu verringern, scheiterten und lieferten immer die symmetrische Struktur. Eine

Tabelle 3.16.: Mithilfe von *DFT/PBE1PBE/6-31G(d)/PCM*-berechnete Strukturparameter von **KA-V₂** in seinen Oxidationszuständen; Energie *E* in Hartree; Bindungsabstände *d* und *l* in Å; *q*-Werte in %.

<i>E</i>	Neutral	Radikalkation				Dikation		
						Singulett	Triplett	
	–3905,3130	–3905,133 437	–3905,133432			–3904,9335	–3904,9329	
<i>d_{N=N}</i>	1,261	1,283	1,283			1,321	1,258	
<i>l_{C–N}</i>	1,402	1,371	1,372	1,371		1,333	1,333	1,405
<i>l_{C_β–Ph}</i>	1,463	1,431	1,430	1,433		1,398	1,398	1,436
<i>d_{C=C}</i>	1,351	1,376	1,377	1,375		1,406	1,406	1,391
<i>d_{C≡O}</i>	1,167	1,162	1,161	1,162		1,157	1,157	1,156
<i>q</i>	22	51	51	50		89	89	29
<i>q'</i>	30	58	58	57		93	93	42
\angle_{P-Ru-P}	175,4	172,9	172,3	173,1		166,0	166,2	165,6
θ	1,5	0,0	1,0			7,2	–0,8	
φ	4,1	0,0	2,6			11,6	2,4	
ϕ	0,8	0,1	0,7	0,7		2,5	2,5	–0,4
$\theta_{C=C}$	2,2	0,1	1,3	0,3		0,8	0,9	–1,9
$\phi_{C=C}$	–1,2	–0,2	–0,8	0,4		–0,3	–0,4	0,9

Strategie zur Lösung dieses Problems, die Platzierung des Moleküls in einem Lösungsmittelkäfig, wird für die hier berechneten Verbindungen bereits standardmäßig angewandt. Eine weitere Möglichkeit zu realistischen Erlebnissen zu kommen, ist die Verwendung von Hybridfunktionalen mit einem höheren Hartree-Fock-Anteil. Mit dieser Methode gelang es Low *et al.* die experimentell ermittelten unsymmetrischen Strukturen von zweikernigen, gemischtvalenten Rutheniumalkinyl-Komplexen zu reproduzieren.^{38,327} Durch Verwendung eines Funktional mit mehr exaktem Austausch, also einem höherem Hartree-Fock-Anteil, wie z.B. dem *M05-2X*-Funktional gelingt es bei ähnlichen Systemen mit Wechselwirkungen über größere Distanzen eine teilweise Lokalisation der Ladung zu erreichen.³²⁸ Auch die Berechnungen an den Diphenyldiazen-verbrückten Komplexen konvergieren mit diesem Funktional zu einer unsymmetrischen Struktur, wie sie die experimentellen Befunde der *IR-SEC*-Messungen erwarten lassen. Beim Radikalkation von **KA-V₂**, wie auch bei den beiden anderen Verbindungen in ihren drei Oxidationszuständen, werden auf diesem Wege jedoch keine Grundzustände erhalten. Eine oder mehrere imaginäre Frequenzen lassen den Schluss zu, dass es sich bei den errechneten Strukturen um Übergangszustände handelt. Frequenzanalysen von Übergangszuständen ergeben keine interpretierbaren Ergebnisse. Die so berechneten Strukturen lassen sich jedoch als Startpunkt zu einer Optimierung mit dem *PBE1PBE*-Funktional verwenden.

Tabelle 3.17.: Orbitalkoeffizienten der mittels *DFT/PBE1PBE/6-31G(d)/PCM* berechneten Neutralverbindung und des Radikalkations von **AB-A₂**.^{vi}

Neutral											
MO	L+5	L+4	L+3	L+2	L+1	L	H	H-1	H-2	H-3	H-4
eV	2,81	1,96	0,97	0,20	0,18	-1,63	-4,97	-5,89	-6,17	-7,17	-7,18
Azo	1	30	3	0	0	46	7	8	80	0	0
Phenyl	39	63	86	99	99	45	57	42	19	100	100
Amino	60	8	11	1	1	9	36	49	0	0	0
Radikalkation											
α -MO	L+5	L+4	L+3	L+2	L+1	L	H	H-1	H-2	H-3	H-4
eV	2,29	0,86	-0,22	-0,73	-0,76	-2,76	-6,07	-7,15	-7,27	-8,25	-8,26
Azo	1	31	4	0	0	42	10	81	9	0	0
Phenyl1	24	31	43	49	50	25	31	10	23	49	50
Phenyl2	24	31	43	50	49	25	31	10	23	50	49
Amino1	26	3	5	0	1	4	14	0	22	0	0
Amino2	26	3	5	0	1	4	14	0	22	0	0
β -MO	L+6	L+5	L+4	L+3	L+2	L+1	L	H	H-1	H-2	H-3
eV	2,31	1,14	0,19	-0,50	-0,52	-2,52	-4,47	-6,50	-7,14	-8,16	-8,17
Azo	1	28	4	0	0	37	9	15	81	0	0
Phenyl1	22	32	42	49	50	24	30	23	10	49	50
Phenyl2	23	32	42	50	49	24	30	23	10	50	49
Amino1	27	4	6	0	1	8	16	20	0	0	0
Amino2	27	4	6	0	1	8	16	20	0	0	0

Dadurch gelingt es die weitere, nicht zentrosymmetrische Struktur zu erhalten, welche in Tab. 3.16 auf der vorherigen Seite aufgenommen wurde. Das Fehlen von imaginären Frequenzen für diese Strukturen weist sie als eine Grundzustandsgeometrie aus. Die zentrosymmetrische Struktur ist mit aufgenommen, da sie eine 0,000005 *H* niedrigere Energie als die unsymmetrische Struktur aufweist. In Letzterer sind vor allem die beiden Rutheniumvinyl-Zentren geringfügig unterschiedlich. Anhand der oben besprochenen Parameter wie $d_{C\equiv O}$, \angle_{P-Ru-P} und $\theta_{C=C}$ aber auch den *q*-Werten lassen sich partiell unterschiedliche Elektronendichten an den beiden Rutheniumstyryl-Einheiten festmachen. Das zweite, unsymmetrische Radikalkation ist die Entsprechung zu einer

^{vi} „closed-shell“: H = *HOMO*, L = *LUMO*, H-N = *HOMO*-N; „open-shell“: *SOMO* \cong α -*HOSO* und β -*LUSO*;

α -MO: H = α -*HOSO*_(occ), L = α -*LUSO*_(virt) und H-N = α -*HOSO*-N_(occ), L+N = α -*LUSO*+N_(virt);
 β -MO: H = β -*HOSO*_(occ), L = β -*LUSO*_(virt) und H-N = β -*HOSO*-N_(occ), L+N = β -*LUSO*+N_(virt);
 die Orbitalkoeffizienten an Cl-, CO- und PMe₃-Liganden sind unter „Liganden“ zusammengefasst.

gemischtvalenten Verbindung der *Klasse II* der Robin-Day-Klassifizierung und steht in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. Für **AB-A₂** gelang es mit dieser Vorgehensweise nicht, eine Struktur mit einer partiellen Ladungslokalisation zu errechnen. Auch die mit dem *M05-2X*-Funktional berechnete Struktur wies eine symmetrische Ladungsverteilung auf. Dies ist allerdings kein Beleg dafür, dass das reale Radikalkation tatsächlich völlig delokalisiert ist.

Tabelle 3.18.: Orbitalkoeffizienten der mittels *DFT/PBE1PBE/6-31G(d)/PCM* berechneten Neutralverbindung und des Radikalkations von **KA-VA^(Me)**.^{vi}

MO	Neutral										
	L+5	L+4	L+3	L+2	L+1	L	H	H-1	H-2	H-3	H-4
eV	0,26	0,15	0,08	-0,02	-1,38	-1,89	-5,08	-5,78	-6,26	-6,52	-6,56
Azo	3	0	0	6	0	41	6	6	80	0	0
Phenyl-A	22	60	0	32	0	21	25	22	10	0	0
Phenyl-V	62	37	0	33	1	26	23	9	10	0	1
Amino	1	1	0	1	0	5	16	22	0	0	0
Vinyl	7	2	0	22	12	6	17	18	0	5	0
Ru	4	1	64	5	59	2	11	19	0	61	33
Liganden	1	0	36	0	29	0	2	2	0	34	65

α -MO	Radikalkation										
	L+5	L+4	L+3	L+2	L+1	L	H	H-1	H-2	H-3	H-4
eV	-0,49	-0,56	-0,60	-1,04	-2,04	-2,80	-5,85	-6,75	-6,97	-7,21	-7,32
Azo	1	0	0	12	0	35	8	7	80	0	0
Phenyl-A	64	33	0	18	0	20	29	20	10	0	0
Phenyl-V	33	66	0	28	1	28	23	12	10	0	0
Amino	1	0	0	2	0	4	15	18	0	0	0
Vinyl	2	0	0	33	14	9	13	18	0	1	4
Ru	0	0	49	7	54	3	8	16	0	28	55
Liganden	0	0	51	1	31	1	3	8	0	70	41

β -MO	L+6	L+5	L+4	L+3	L+2	L+1	L	H	H-1	H-2	H-3
	-0,31	-0,39	-0,54	-0,72	-1,99	-2,60	-4,43	-6,09	-6,97	-7,15	-7,25
eV	-0,31	-0,39	-0,54	-0,72	-1,99	-2,60	-4,43	-6,09	-6,97	-7,15	-7,25
Azo	1	0	0	9	0	33	6	13	80	0	0
Phenyl-A	52	42	0	17	0	23	19	28	10	0	0
Phenyl-V	40	56	0	35	1	22	26	12	10	0	0
Amino	1	1	0	2	0	8	9	22	0	0	0
Vinyl	3	0	0	28	13	9	22	12	0	0	4
Ru	1	0	50	8	54	4	14	11	0	29	56
Liganden	1	0	49	1	31	1	3	2	0	72	39

Tabelle 3.19.: Orbitalkoeffizienten der mittels *DFT/PBE1PBE/6-31G(d)/PCM* berechneten Neutralverbindung und des Radikalkations von **KA-V₂^(Me)** (asymmetrische Struktur).^{vi}

Neutral											
MO	L+5	L+4	L+3	L+2	L+1	L	H	H-1	H-2	H-3	H-4
eV	0,06	0,06	-0,34	-1,39	-1,40	-2,12	-5,16	-5,69	-6,37	-6,54	-6,54
Azo	0	0	2	0	0	39	5	5	80	0	0
Phenyl	0	0	58	1	1	46	38	21	20	0	0
Vinyl	0	0	32	12	12	10	32	36	0	4	4
Ru	63	62	8	58	58	4	22	34	0	61	61
Liganden	36	36	0	29	29	0	4	4	0	34	34

Radikalkation											
α -MO	L+5	L+4	L+3	L+2	L+1	L	H	H-1	H-2	H-3	H-4
eV	-0,47	-0,49	-1,23	-1,87	-1,92	-2,92	-5,77	-6,45	-6,96	-7,06	-7,10
Azo	0	1	2	0	0	34	6	5	80	0	0
Phenyl-1	0	67	27	0	1	24	20	13	10	0	0
Phenyl-2	0	31	26	1	0	23	22	10	10	0	0
Vinyl-1	0	0	19	0	14	7	13	17	0	0	0
Vinyl-2	0	0	17	13	0	6	15	16	0	0	0
Ru-1	50	0	4	0	55	2	8	15	0	0	29
Ru-2	0	0	4	55	0	2	10	14	0	30	0
Liganden-1	15	0	0	14	16	0	3	4	0	25	46
Liganden-2	34	0	0	16	15	1	3	5	0	45	24

β -MO	L+6	L+5	L+4	L+3	L+2	L+1	L	H	H-1	H-2	H-3
eV	-0,38	-0,43	-0,94	-1,83	-1,88	-2,77	-4,49	-5,79	-6,96	-7,02	-7,05
Azo	0	0	3	0	0	31	5	10	79	0	0
Phenyl-1	0	0	28	0	1	21	21	12	10	0	0
Phenyl-2	0	0	26	1	0	22	20	14	10	0	0
Vinyl-1	0	0	17	0	13	8	16	14	0	0	0
Vinyl-2	0	0	15	13	0	8	14	17	0	0	0
Ru-1	0	51	5	0	55	4	10	13	0	0	30
Ru-2	52	0	5	56	0	4	9	14	0	31	0
Liganden-1	34	15	0	15	16	1	2	3	0	25	44
Liganden-2	14	34	0	16	15	1	2	3	0	43	25

Die Grenzorbitale der drei Verbindungen sind in allen Oxidationszuständen der Moleküle vollständig über das gesamte Molekül delokalisiert. Dies gilt jeweils sowohl für *HOMO* als auch für das *LUMO*. Auch für die α - und β -Spinorbitale der Radikalkationen gilt dies ohne Einschränkung. Anders als bei (*E*)-1,2-Diphenyldiazen ist hier bei allen Neutralverbindungen nicht das *HOMO*–1 das Orbital mit den höchsten Koeffizienten an der Azogruppe (vgl. Lit.³¹⁷). Hier ist das *HOMO*–1 ein weiteres, vollständig delokalisiertes Molekülorbital mit niedrigen Beiträgen der Azogruppe und hohen Anteilen der Vinyl- und Amino-Substituenten.

Unter den virtuellen Orbitalen hat das *LUMO* der Neutralverbindungen den stärksten N=N-Charakter. Anregungen in dieses N=N-antibindende Orbital sind maßgeblich für die photochemische Isomerisierung der Diphenyldiazene verantwortlich. Eine Besonderheit ist, dass im Falle des α -*HOSO*–1 und des α -*HOSO*–2 von [**AB-A₂**]⁺ eine Umordnung stattfindet. Die beiden Orbitale tauschen für das Radikalkation ihre energetische Reihenfolge gegenüber der Neutralverbindung. Bei den anderen beiden Verbindungen findet eine derartige Umordnung der Zustände auf der Stufe des Radikalkations nicht statt. Die Orbitalkoeffizienten verändern sich nur geringfügig im Vergleich zu den Neutralverbindungen. Die Isoflächen der Orbitale und ihre Abfolge bleiben also so wie sie in Abb. 3.21 auf Seite 202 für die Neutralverbindungen dargestellt sind. Bei [**AB-A₂**]⁺ hat diese Umordnung Auswirkungen auf den Charakter der langwelligsten UV/Vis/NIR-Bande, welcher von entscheidender Bedeutung für die Interpretation der gemischtvalenten Eigenschaften der Radikalkationen ist.

Während bei **AB-A₂** die Orbitale *LUMO*+1 und *LUMO*+2 überwiegend Beiträge der Phenyl-Substituenten aufweisen, schieben sich bei den Komplexen jeweils Rutheniumvinyl-zentrierte Orbitale zwischen diese. Bei den Radikalkationen ist aufgrund der gleichen Koeffizienten an den beiden zentrosymmetrischen Molekülfragmenten von **AB-A₂** eine symmetrische Ladungsdichte festzustellen. Das gilt jedoch nicht für [**KA-VA**]⁺ und die unsymmetrische Struktur von [**KA-V₂**]⁺.

3.5.2.1. IR-Spektren der Diphenyldiazene **AB-A₂**, **KA-VA** und **KA-V₂**

Die Frequenzanalysen der Moleküle in ihren jeweils drei verschiedenen Oxidationszuständen geben zum großen Teil die experimentell beobachteten Spektren gut wieder. Die Abbildungen dazu sind im Anhang zu finden (Abb. A.8 auf Seite 372). In Ermangelung eindeutiger IR-aktiver Sensoren für **AB-A₂** sind in Tab. 3.20 auf der nächsten Seite zusätzlich zu den $\nu_{C=C}$, ν_{C-N} , δ_{C-H} - auch die δ_{C-H} , $\nu_{C\approx C}$ -Schwingungen bei 1000–1200 cm^{–1} angegeben. Die Übereinstimmung zwischen experimentellen und ge-

gemessenen Werten in diesem Bereich ist für alle Oxidationsstufen von **AB-A₂** sehr gut. Die etwas zu niedrigen Werte für die Schwingungsenergien zwischen 1000 cm⁻¹ und 1200 cm⁻¹ können mit der Verwendung von nur einem Skalierungsfaktor für den gesamten *IR*-Bereich (0,95121 siehe Lit.:³²⁵) erklärt werden. Die Banden in diesem Bereich befinden sich gerade im Schnittbereich zwischen den beiden Regionen oberhalb und unterhalb von 1000 cm⁻¹, für welche normalerweise unterschiedliche Skalierungsfaktoren verwendet werden.³²⁵ Dieser Bereich kann daher nicht gut wiedergegeben werden. Abgesehen von einer kleinen Nullpunktsenergie-Verschiebung ist das berechnete Spektrum von **AB-A₂** nahezu identisch mit dem experimentellen Spektrum.

Tabelle 3.20.: Vergleich der berechneten und experimentellen (in Klammern) Schwingungsfrequenzen der unterschiedlich substituierten Diphenyldiazene (nur unsymmetrische Struktur von [**KA-V₂**^(Me)]⁺); $\tilde{\nu}_{max}$ in cm⁻¹.

	$\delta_{C-H}, \nu_{C \approx C}$			$\Delta\tilde{\nu}$	$\nu_{C=C}, \nu_{C-N}, \delta_{C-H}$					
	A	[A] ⁺	[A] ²⁺		A		[A] ⁺		[A] ²⁺	
AB-A₂	1127	1140	1154	13	1599	(1599)	1602	(1598)	1631	(1597)
				14	1547	(1559)	1523	(1541)	1592	
	(1156)	(1165)	(1166)	(9)	1510	(1517)			1540	
				(1)					1522	
	ν_{CO}			$\Delta\nu_{CO}$						
	A	[A] ⁺	[A] ²⁺							
KA-VA	1916	1944	1978	28	1609	(1597)	1605	(1597)	1629	
				34	1600		1592	(1574)	1612	(1597)
	(1913)	(1952)	(1981)	(39)	1566	(1572)	1524	(1516)	1562	(1572)
				(29)	1549	(1557)			1516	(1516)
					1537	(1544)				
KA-V₂					1512	(1514)				
	1917	1930	1965	13	1600	(1592)			1514	(1509)
		1942		23	1561	(1570)				
	(1914)	(1928)	(1975)	(14)	1529	(1539)				
		(1969)		(6)						

Auch bei den $\nu_{C=C}, \nu_{C-N}, \delta_{C-H}$ -Schwingungen von **AB-A₂** sind die Übereinstimmungen generell gut. Die Schwingungsenergien sind, abgesehen von der Bande bei ca. 1600 cm⁻¹, zumeist etwas zu niedrig. Diese Abweichungen sind für ein Molekül mit einer derartig hohen Flexibilität der zentralen Doppelbindung und der daraus resultierenden Änderung der elektronischen Eigenschaften nur sehr gering. Die Frequenzanalyse erlaubt auch die Bestimmung des Charakters der jeweiligen Schwingung. Dieser ist prinzipiell

für alle Schwingungen im Bereich von 1500–1600 cm⁻¹ sehr ähnlich und weist Anteile an $\nu_{C=C}$ -, ν_{C-N} - und δ_{C-H} -Schwingungen auf.

Das IR-Spektrum von [**AB-A**₂]²⁺ wird durch die Berechnungen nicht gut wiedergegeben. Es werden mehrere intensive $\nu_{C=C}$ -, ν_{C-N} -, δ_{C-H} -Schwingungen im Bereich von 1500–1600 cm⁻¹ erwartet. Insbesondere die intensive Bande bei 1631 cm⁻¹ wird im experimentellen Spektrum so nicht beobachtet. Dieser Unterschied kann auf zwei mögliche Ursachen zurückgeführt werden. Einerseits kann eine Zersetzung der *in situ* generierten dikationischen Spezies erfolgt sein, wodurch keine Banden des Dikations mehr beobachtet werden könnten. Andererseits kann der Unterschied auch auf die berechnete Struktur des Dikations zurückzuführen sein. Die Abweichungen der Struktur von [**AB-A**₂]²⁺ von denen der anderen Dikationen bzw. der Neutralverbindungen und des Radikalkations wurden bei der Besprechung der Strukturen erörtert. Aufgrund der IR-Daten kann festgehalten werden, dass die berechnete Struktur mit großer Wahrscheinlichkeit nicht der experimentellen entspricht. Die nach den quantenchemischen Berechnungen zu erwartenden, zusätzlichen Banden treten bei sehr hoher Energie auf ($\tilde{\nu}_{max} = 1631$ cm⁻¹), die im Bereich einer nicht konjugierten C=C-Bindung liegt. Die chinoide Verzerrung wird durch die Rechnung wahrscheinlich überschätzt. Damit scheint die berechnete Struktur des Dikations [**AB-A**₂]²⁺ mit ihrer hohen Abweichung von der Koplanarität der Phenyl-Substituenten auch im Vergleich zu den anderen beiden Verbindungen nicht der realen Struktur zu entsprechen.

Bei beiden Rutheniumvinyl-Komplexen werden sowohl im Bereich der δ_{C-H} -, $\nu_{C\approx C}$ -Schwingungen (1000–1200 cm⁻¹) als auch im Bereich der $\nu_{C=C}$ -, ν_{C-N} -, δ_{C-H} -Schwingungen (1500–1600 cm⁻¹) die experimentellen Spektren sehr gut wiedergegeben. Wieder sind die Energien aufgrund der Nullpunktsenergie im letztgenannten Bereich etwas zu niedrig. Zusätzlich treten Abweichungen aufgrund der Substitution der ⁿButyl- und der Isopropyl- durch Methylgruppen auf. Die intensiven Absorptionen im experimentellen Spektrum von [**KA-VA**]⁺ bei ca. 1185 cm⁻¹ gehen auf die ν_{C-C} -, δ_{C-H} -Schwingungen der Alkylreste zurück. Für **KA-V**₂ sind keine Messdaten in diesem Bereich verfügbar. Dennoch erlaubt die gute Entsprechung, sowohl der Werte in der Tabelle als auch der Spektren bei 1500–1600 cm⁻¹, eine Bestätigung aller berechneten Strukturen. Die Zuordnung des Bandencharakters bei den IR- bzw. IR-SEC-Messungen kann mithilfe der quantenchemischen Methoden bestätigt werden. Die Banden bei 1561 cm⁻¹ (**KA-V**₂) und 1566 cm⁻¹ (**KA-VA**) weisen starke Beiträge der Vinyl- $\nu_{C=C}$ -Schwingung auf. Bei den oxidierten Formen kann keiner Schwingung ein solcher Charakter zugeordnet werden. Das gleiche gilt auch für die dikationischen Spezies. Die Abnahme der

C=C-Bindungsordnung führt zu einem starken Rotshift der Vinylschwingung, wodurch sie nicht mehr im Bereich der $\nu_{C=C}$ -Schwingungen beobachtet wird. Bei **KA-VA** ist die Zuordnung zu den experimentellen Spektren dadurch erschwert, dass die zweifach oxidierte Form nie in Reinform beobachtet werden konnte (Abschnitt 3.3.2 auf Seite 148). Bei Betrachtung einer Überlagerung der experimentellen und theoretischen Spektren (Abb. A.8 auf Seite 372) offenbart sich auch hier eine sehr gute Übereinstimmung. Aufgrund der reduzierten Symmetrie können auch $\nu_{N=N}$ -Schwingungsanteile beobachtet werden. Die Identifizierung einer N=N-Schwingung, welche Rückschlüsse auf den Anteil des Brückenliganden an der Oxidation wie bei **KS-mono** erlaubt, ist aber nicht möglich.

In Tab. 3.20 auf Seite 179 sind nur die Frequenzen der unsymmetrischen Struktur von $[\mathbf{KA-V_2^{(Me)}}]^{+\cdot}$ angegeben. Der Unterschied zwischen den beiden berechneten Radikalkationen von $[\mathbf{KA-V_2^{(Me)}}]^{+\cdot}$ ist nur sehr gering. Das unsymmetrische Molekül weist lediglich eine zusätzliche Bande bei 1103 cm^{-1} auf. Diese Bande entspricht der symmetrischen Kombination der δ_{C-H} -Schwingung, welche üblicherweise in diesem Bereich beobachtet wird. Die asymmetrische $\delta_{as,C-H}$ -Schwingung wird für $[\mathbf{KA-V_2^{(Me)}}]^{+\cdot}$ bei 1125 cm^{-1} berechnet.^{vii} Bei dem an sich schon unsymmetrischen $[\mathbf{KA-VA^{(Me)}}]^{+\cdot}$ wird $\delta_{as,C-H}$ zu 1134 cm^{-1} und $\delta_{s,C-H}$ zu 1112 cm^{-1} berechnet. Im experimentellen Spektrum tritt die $\delta_{s,C-H}$ bei 1136 cm^{-1} als Schulter der Bande bei 1157 cm^{-1} auf. Die Verschiebungen werden ebenso wie die relativen Intensitäten der beiden Banden also sehr gut reproduziert.

Eine Bestimmung des Metallcharakters der Oxidation ist nur für die metallorganischen Verbindungen mithilfe der Carbonyl-Funktion möglich. Bei **KA-VA^(Me)** wird der generelle Trend einer nahezu symmetrischen Ladungsdichteverteilung reproduziert. Die Carbonylbande zeigt eine nahezu gleichmäßige bathochrome Verschiebung von 28 cm^{-1} und 34 cm^{-1} . Die quantenchemischen Rechnungen vermitteln dennoch einen etwas falschen Eindruck. Die Größe der Carbonylshifts bei **KA-VA^(Me)** erscheint gerade umgekehrt zu den im Experiment beobachteten. Die erste Oxidation findet, der Rechnung zufolge, nicht vorwiegend an der Rutheniumvinyl-Einheit statt. Die zweite Oxidation von **KA-VA^(Me)** führt, genau umgekehrt zum Experiment, zu einem größeren ν_{CO} -Shift und damit zu einem stärkeren Metallbeitrag. Eine derartig geringfügige Verschiebung der Ladungsdichte ist jedoch mithilfe der quantenchemischen Berechnung nicht auszuschließen, wie auch das Beispiel von **KA-V₂** zeigt. Die Lage der Carbonylbanden des Radikalkations werden nicht gut wiedergegeben. Bei der symmetrischen Struktur

^{vii}Die Auslenkungsvektoren entsprechen in etwa denen wie sie in Abb. A.7 auf Seite 367 für diesen Bereich dargestellt sind.

wird nur für die asymmetrische Kombination der ν_{CO} -Schwingungen bei 1930 cm^{-1} eine Intensität im *IR* beobachtet. Die symmetrische Kombinationsschwingung bei 1941 cm^{-1} hat keine Intensität im *IR*. Bei der asymmetrischen Struktur werden zwei Carbonylbanden mit Intensität im *IR* berechnet. Das Verhältnis der Intensitäten 48 : 1 gibt jedoch nicht das experimentelle von 0,93 : 1,00 wieder. Dies lässt den Schluss zu, dass die Asymmetrie der realen Verbindung deutlich stärker sein muss, als es durch die *DFT*-Rechnung wiedergegeben wird.

Insgesamt lässt sich aufgrund der $\nu_{C=C}$, ν_{C-N} , δ_{C-H} -Schwingungen in allen Oxidationsstufen eine gute Entsprechung der berechneten Strukturen mit den experimentellen feststellen (mit Ausnahme von $[AB-A_2]^{2+}$). Die Ladungsdichteverteilung ist bei allen drei Verbindungen unter Umständen nicht vollständig korrekt wiedergegeben. Exakte Ladungsdichte-Verteilungen hängen oft nicht alleine von der elektronischen Struktur oder der Molekülgeometrie ab. Gerichtete Wechselwirkungen zu Lösungsmittelmolekülen, welche durch das PCM-Modell nicht adäquat wiedergegeben werden können, oder Ionenpaarung mit Gegenionen des Leitelektrolyten haben meist größere Einflüsse auf die Verteilung der Ladungsdichte.¹⁶⁶ Für die Diskussion der generellen Trends und zur Unterstützung der Auswertung sind die vorgestellten Rechnungen jedoch hinreichend genau.

3.5.2.2. *UV/Vis/NIR*-Spektren der Diphenyldiazene *AB-A*₂, *KA-VA* und *KA-V*₂

Die berechneten *UV/Vis/NIR*-Spektren der Neutralverbindungen und der Radikalkationen sind in den Abbildungen 3.16, 3.17 und 3.18 auf den folgenden Seiten den experimentellen Spektren gegenübergestellt. Die Absorptionsmaxima der wichtigsten berechneten Übergänge sind, zusammen mit ihrem jeweiligen Charakter, im Anhang in den Tabellen A.10, A.11 und A.12 zusammengefasst. Die Diskussion hier soll entlang der graphischen Darstellung der Elektronendifferenzdichten (*EDDA*) über den Graphen erfolgen. *EDDA*s stellen keine exakten Daten dar, sie geben jedoch die Trends der Veränderung der Elektronendichten bei der elektronischen Anregung gut wieder. Der Charakter einer berechneten, elektronischen Anregung lässt sich so einfach und anschaulich vermitteln. Insbesondere zur Veranschaulichung von „Charge-Transfer“ (CT)-Banden wie z.B. *IVCT*-Banden eignen sich *EDDA*s in besonderer Weise. Sie können mithilfe der Programmpakete *GaussSum* und *Gaussian 09* berechnet werden.^{324,329}

Das berechnete Spektrum von *AB-A*₂ entspricht in weiten Teilen dem experimentellen. Für die berechneten Spektren wurde keine Schwingungsaufspaltung berücksichtigt, daher sind die Banden symmetrisch und weisen keine Feinstruktur auf. Die Rech-

nung zeigt, dass es sich bei der A-Bande um einen reinen $HOMO \rightarrow LUMO$ -Übergang mit $\pi-\pi^*$ - und $n_{Amin}-\pi^*$ -Charakter handelt. Der $HOMO-2 \rightarrow LUMO$ -Übergang hat $n_{Azo}-\pi^*$ -Charakter. Diese Bande ist um 200 cm^{-1} rot zur $\pi-\pi^*$ -Bande verschoben. Seine Intensität ist sehr gering (Oszillatorstärke $f = 5 \times 10^{-4}$ im Vergleich zu $f = 1,4458$). Die kurzwelligen $\pi-\pi^*$ -Banden werden nicht gut wiedergegeben. Dies ist ein übliches Problem von TDDFT-Rechnungen.⁸⁶

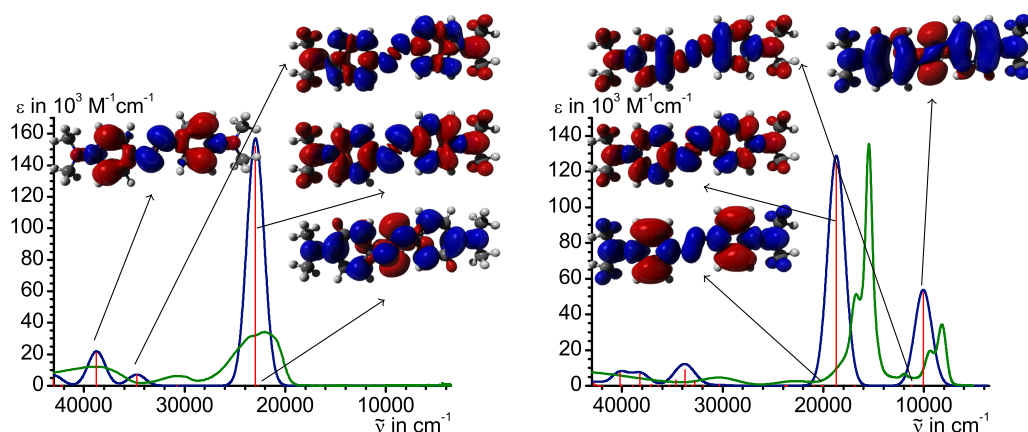


Abbildung 3.16.: Berechnete (blau, bzw. Übergänge rot) und experimentelle (grün) UV/Vis/NIR-Spektren von $AB-A_2$ (links) und $[AB-A_2]^{\cdot+}$ (rechts). Die Visualisierung der Differenz der Elektronendichte zwischen Grundzustand (rot) und angeregtem Zustand (blau) ist für die wichtigsten Zustände oberhalb des jeweiligen Graphen abgebildet.

Auch bei der einfach oxidierten Spezies hat die langwelligste Bande $n_{Azo} - \pi^*$ -Charakter und entspricht zum Großteil (90 %) einem $\beta-HOSO \rightarrow \beta-LUSO$ -Übergang. Die Feinstruktur der B-Bande von $[AB-A_2]^{\cdot+}$ kann mithilfe der Rechnungen auf eine Schwingungsstruktur zurückgeführt werden, da in diesem Bereich keine weiteren intensiven Übergänge berechnet werden. Der Charakter des Übergangs entspricht exakt dem der A-Bande der Neutralverbindung. Es handelt sich um den $\alpha-HOSO \rightarrow \alpha-LUSO$ -Übergang. Diese Orbitale verändern sich durch das Entfernen eines Elektrons aus den β -Orbitalen nur geringfügig, nur ihre Energie sinkt deutlich ab. Dabei werden die $LUMOs$ etwas stärker stabilisiert, was den Rotshift der Bande im Vergleich zur Neutralverbindung erklärt. Das Verhältnis der Intensitäten von A-Bande und B-Bande wird durch die Rechnung korrekt reproduziert. Die Energien der Übergänge werden um ca. 3500 cm^{-1} (B-Bande) und 1900 cm^{-1} (A-Bande) überschätzt. Eine Erklärung für die kleine Bande bei 11400 cm^{-1} im experimentellen Spektrum von $AB-A_2$ liefern die Rechnungen nicht. Die einzige Bande in diesem Bereich hat eine verschwindend geringe Intensität

($f = 1 \times 10^{-4}$). Eine Bande mit einer ähnlich geringen Intensität wird für alle drei Radikalkationen berechnet. In den experimentellen Spektren der anderen Verbindungen tritt jedoch keine sichtbare Bande in diesem Bereich auf. Diese Bande bei 11400 cm^{-1} geht also wohl auf eine Schwingungsstruktur zurück. Die zusätzlichen, breiten Banden bei 11100 cm^{-1} ($[\mathbf{AB-A_2}]^{+\cdot}$) und 9400 cm^{-1} ($[\mathbf{KA-VA}]^{+\cdot}$) könnten sehr wohl auf diesen Übergang zurückzuführen sein. Ihre geringe Intensität und die Unsicherheiten der *NLCF*-Prozedur schließen eine eindeutige Zuordnung jedoch aus.

Auch das Spektrum des Dikations $[\mathbf{AB-A_2}]^{2+}$ stimmt gut mit dem experimentellen überein (Abb. A.9 auf Seite 376). Nur die langwellige Komponente der A-Bande wird bei deutlich höherer Energie berechnet (1900 cm^{-1}). Alle Banden haben $\pi-\pi^*$ -Anteile. Auch hier hat der zweite, wenig intensive ($f = 0,0032$) *HOMO*-1 \rightarrow *LUMO*-Übergang den stärksten $n_{\text{Azo}}-\pi^*$ -Charakter. Der intensivste Übergang hat überwiegend *HOMO*-1 \rightarrow *LUMO*+1-Anteile (79 %) und weist, wie die weiteren, höher energetischen Übergänge, $\pi-\pi^*$ -Charakter auf.

Bei $\mathbf{KA-VA}$ stimmen die Ergebnisse der Rechnungen hervorragend mit den experimentellen Daten überein. Mit einer sehr geringen Intensität ($f = 0,0062$) wird die normalerweise für die Vinylkomplexe fargebende *LMCT*-Bande bei 20600 cm^{-1} (486 nm) berechnet. Das ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten von $\lambda_{\text{max}} \approx 500 \text{ nm}$, welche üblicherweise experimentell bestimmt werden (Abschnitt 2.2.4.2 auf Seite 62). Der *LMCT*-Charakter lässt sich anhand der zugehörigen *EDDA* sehr schön ablesen. Sie wird überlagert von der intensiven A-Bande, welche einem Übergang zwischen den jeweils über das ganze π -System delokalisierten *HOMO* und *LUMO*-Orbitalen entspricht. Die Azobande wird im Gegensatz zu $\mathbf{AB-A_2}$ bei ca. 200 cm^{-1} höherer Energie als die intensive $\pi-\pi^*$ -Bande berechnet. Auch bei $\mathbf{KA-VA}$ hat sie starken CT-Charakter und eine Oszillatorstärke von $f = 1 \times 10^{-4}$. Die weiteren Banden entsprechen Übergängen mit $\pi-\pi^*$ -Charakter und sind durch die Rechnungen gut wiedergegeben.

Die Übereinstimmung der berechneten und experimentellen Daten von $[\mathbf{KA-VA}]^{+\cdot}$ ist ebenfalls ausgezeichnet. Die Energien wie auch die Bandenintensitäten sind sehr gut wiedergegeben. Anders als bei $[\mathbf{AB-A_2}]^{+\cdot}$ ist die langwellige A-Bande nicht auf die $n-\pi^*$ -Bande zurückzuführen. Diese Bande hat eine verschwindend geringe Intensität ($f = 1 \times 10^{-4}$) und wird bei ca. 3400 cm^{-1} höherer Energie berechnet. Die A-Bande entspricht zum Großteil (93 %) dem $\beta\text{-HOSO} \rightarrow \beta\text{-LUSO}$ -Übergang, welcher normalerweise einem *IVCT* zugeordnet wird.³⁵ In diesem Fall zeigt auch die *EDDA* den Transfer von Ladung vom Amin- auf das Ru-Styryl-Fragment im Molekül, was den *IVCT*-Charakter bestätigt. Die B-Bande des Radikalkations setzt sich aufgrund der fehlenden Zentrosym-

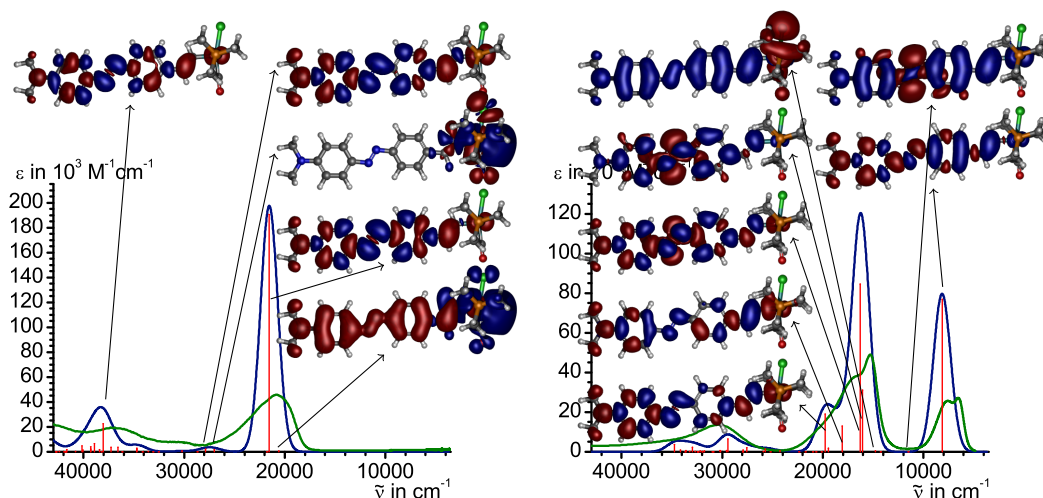


Abbildung 3.17.: Berechnete (blau, bzw. Übergänge rot) und experimentelle (grün) UV/Vis/NIR-Spektren von **KA-VA** (links) und **[KA-VA]⁺·** (rechts). Die Visualisierung der Differenz der Elektronendichte zwischen Grund- (rot) und angeregtem Zustand (blau) ist für die wichtigsten Zustände oberhalb des jeweiligen Graphen abgebildet.

metrie der Verbindung aus einer Vielzahl von Übergängen zusammen. Sie entsprechen Übergängen zwischen meist vollständig delokalisierten Molekülorbitalen mit variierenden Beiträgen von *MLCT*-, π - π^* - und n - π^* -Anteilen. Auch im *UV*-Bereich des Spektrums oberhalb von 28000 cm^{-1} ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ausgezeichnet.

Die Bande im Spektrum des Dikations von **KA-VA^(Me)** (Abb. A.9 auf Seite 376) setzt sich aus drei Übergängen von vorwiegend Ruthenium- oder Stickstoff-zentrierten Orbitalen zu Aminophenyl- bzw. Styryl-zentrierten Orbitalen zusammen. Ihr Charakter lässt sich folglich als *MLCT*/ n - π^* beschreiben. Das Gleiche gilt im Grunde auch für die anderen Übergänge bei höherer Energie. Die Form der Bande wie auch ihre Energie wird dadurch sehr gut wiedergegeben. Erwartungsgemäß haben die Übergänge mit den stärksten n - π^* -Anteilen (15100 cm^{-1} : $f = 0,0014$ und 13400 cm^{-1} : $f = 0,0735$) auch die niedrigsten Intensitäten.

Das Spektrum der Neutralverbindung von **KA-V₂^(Me)** ist gut vergleichbar mit dem von **KA-VA^(Me)**. Die A-Bande besteht wieder aus den erwarteten *LMCT*-Banden, in diesem Falle jeweils zwei Banden mit vergleichbarer Intensität und Wellenlänge ($\lambda = 478\text{ nm}$: $f = 0,0076$ und $\lambda = 478\text{ nm}$: $f = 0,0067$). Die Energie der Bande ist etwas höher als bei **KA-VA^(Me)**, aber immer noch in guter Übereinstimmung mit

experimentellen Werten. Wie auch bei **KA-VA**^(Me) wird sie überlagert von dem intensiven, langwelligen *HOMO* → *LUMO*-Übergang mit *MLCT*-/ π - π^* -Charakter. Dieser verdeckt auch den n_{Azo} - π^* -Übergang (*HOMO*-2 → *LUMO*), welcher wieder nur geringe Intensität aufweist ($f = 0,0682$). Wie bei dem vorherigen Vinylkomplex werden auch hier die hochenergetischen Übergänge relativ gut wiedergegeben, wobei diejenigen Übergänge mit nennenswerten Oszillatorstärken durchweg *MLCT*-Banden, also Übergängen von Ruthenium-zentrierten Orbitalen zu delokalisierten Brückenligand-Orbitalen, entsprechen.

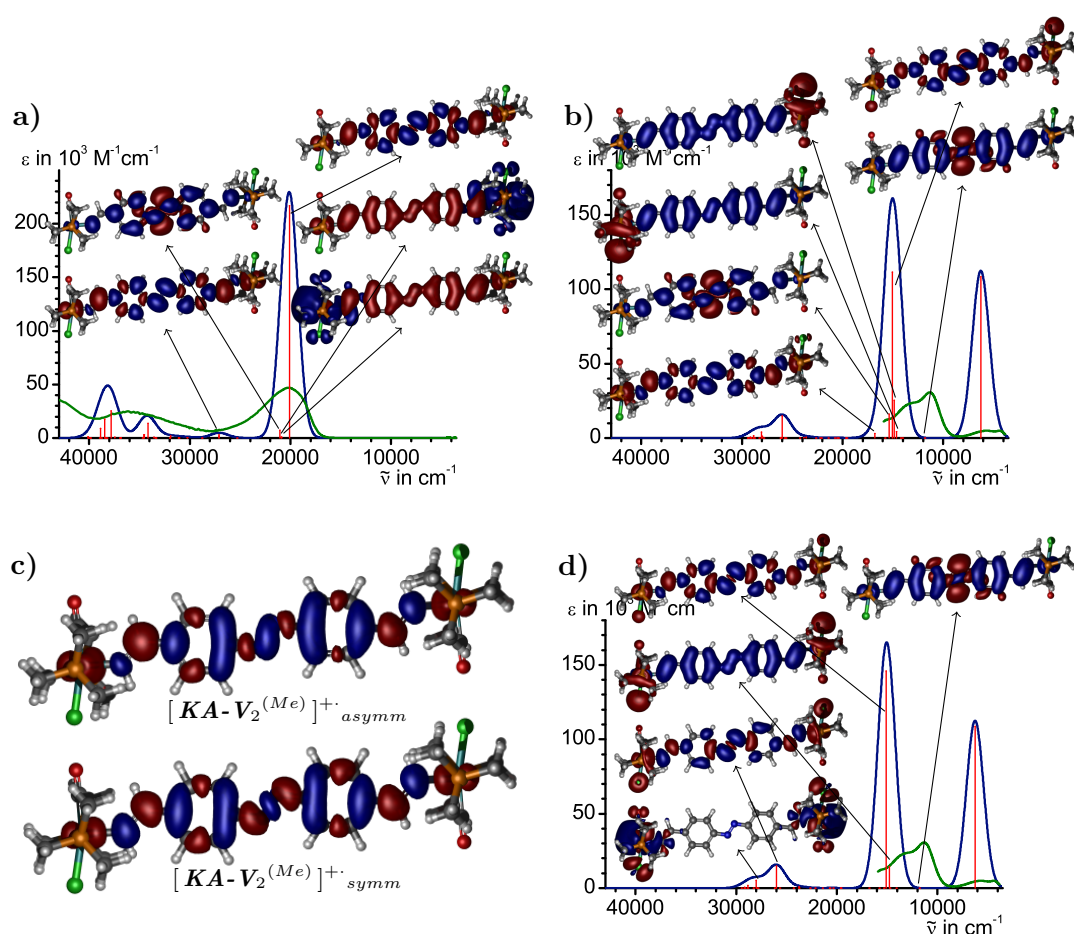


Abbildung 3.18.: Berechnetes (blau, bzw. Übergänge rot) und experimentelles (grün) UV/Vis/NIR-Spektrum von **KA-V₂** (a), **[KA-V₂]⁺_{asymm}** (b) und **[KA-V₂]⁺_{symm}** (d). Die Visualisierung der Differenz der Elektronendichte zwischen Grund- (rot) und angeregtem Zustand (blau) ist für die wichtigsten Zustände oberhalb des Graphen angegeben. Die EDDAs der A-Banden der Radikalkationen sind vergrößert dargestellt (c).

Für $[\mathbf{KA}-\mathbf{V}_2^{(Me)}]^{+\cdot}$ sind die Übergänge und die *EDDAs* für das symmetrische und das asymmetrische Radikalkation abgebildet. Die Übereinstimmung zwischen dem berechneten und dem experimentellen Spektrum, insbesondere bezüglich der Position der B-Bande, ist eher mäßig. Dies ist jedoch nicht notwendigerweise auf die quantenchemischen Rechnungen sondern auf die durch *NLCF* ermittelten Spektren zurückzuführen (Abb. 3.10 auf Seite 159). Die intensive A-Bande des Dikations ($\epsilon = 112000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) überlagert die Banden des Monokations, so dass kaum Anhaltspunkte für dessen spektroskopische Charakteristika ermittelbar sind. In Verbindung mit den ungenauen, nicht durch digitale Simulation der Cyclovoltammogramme bestimmten Komproportionierungskonstanten führt dies dazu, dass die B-Bandenposition ungenau ist. Die Bandenposition der A-Bande von $[\mathbf{KA}-\mathbf{V}_2^{(Me)}]^{+\cdot}$ wird in beiden Fällen sehr gut reproduziert. Durch die erniedrigte Symmetrie verändert sich vor allem die Zusammensetzung der B-Bande. Die veränderten Auswahlregeln führen dazu, dass verbotene Übergänge in $[\mathbf{KA}-\mathbf{V}_2^{(Me)}]^{+\cdot}_{asym}$ mit $n-\pi^*$ -Charakter mit relativ hoher Intensität auftreten (15400 cm^{-1} : $f = 0,1523$). Deshalb werden auch zwei *MLCT*-Banden bei 14700 cm^{-1} und 14800 cm^{-1} mit unterschiedlichen Koeffizienten an den $\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ -Fragmenten berechnet. Der intensivste Übergang weist wie beim symmetrischen Molekül überwiegend *MLCT*-/*ILCT*- bzw. $\pi-\pi^*$ -Charakter auf, es wird jedoch auch ein geringer $n_{\text{Azo}}-\pi^*$ -Anteil beobachtet (vgl. Abb. 3.18 auf der vorherigen Seite). Wichtig für die Interpretationen der einfach geladenen Spezies ist jedoch der Charakter der langwelligsten $\beta\text{-HOSO} \rightarrow \beta\text{-LUSO}$ -Bande. Die *EDDA* dieses Übergangs zeigt im Gegensatz zu der des symmetrischen Radikalkations einen erkennbaren CT-Charakter. Die Bande hat gemischten *LMCT*/*ILCT*-Charakter von Ruthenium-zentrierten zu Brücken- und $\text{N}=\text{N}$ -zentrierten Orbitalen. Im Zuge der Anregung nimmt die Elektronendichte am partiell reduzierten linken Rutheniumstyryl (anhand der $\angle_{\text{P-Ru-P}}$ -Bindungswinkel identifizierbar) stärker ab als am partiell oxidierten rechten Zentrum. Die Bande entspricht, im Rahmen eines Moleküls mit vollständig delokalisierten Redoxorbitalen, einem gemischten $\pi-\pi^*/\text{IVCT}$ -Übergang. Auch für die A-Bande von $[\mathbf{KA}-\mathbf{V}_2]^{+\cdot}$ kann demzufolge *IVCT*-Charakter nachgewiesen werden.

Das Dikation $[\mathbf{KA}-\mathbf{VA}^{(Me)}]^{2+}$ weist in Übereinstimmung mit dem Experiment nur eine intensive Bande auf (Abb. A.9 auf Seite 376). Der Charakter der *HOMO* \rightarrow *LUMO*-Bande wird am besten als $\pi-\pi^*$ -Bande beschrieben. Die Banden mit $n-\pi^*$ -Charakter sind wenig intensiv und haben zusätzliche *LLCT*-Anteile von Chlor- n - zu Brücken- π -Orbitalen (13400 cm^{-1} : $f = 1 \times 10^{-4}$ und 15400 cm^{-1} : $f = 6 \times 10^{-4}$). Die zweite Komponente der A-Bande bei niedriger Energie hat im Prinzip den gleichen Charakter, ist aufgrund des fehlenden $n-\pi^*$ -Charakters jedoch deutlich intensiver. Auch für das

Dikation ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment sehr gut, was die Identität der dikationischen Spezies zusätzlich belegt. Damit kann im Zuge der Diskussion der Probleme während der Rückelektrolysen zu den Neutralverbindungen davon ausgegangen werden, dass es sich jeweils wirklich um die zweifach oxidierten Spezies handelt.

3.6. Zusammenführende Diskussion der Eigenschaften der Diphenyldiazene

Aus den vorangegangenen Abschnitten bleiben drei wesentliche Punkte die bei einer Diskussion der Eigenschaften der Diphenyldiazen-verbrückten Verbindungen eingehender besprochen werden müssen. Sie zeigen in den unterschiedlichen Messungen unterschiedliche Ergebnisse und können nur in Verbindung mit den quantenchemischen Berechnungen abschließend diskutiert werden. Zu diesen Punkten gehört insbesondere die thermische Re-Isomerisierung. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für diese Reaktion variieren in Abhängigkeit von der Messmethode sehr stark. Aus den experimentellen Daten geht nicht zweifelsfrei hervor, dass es sich bei den beobachteten Intermediaten wirklich um die (*Z*)-Form handelt. Als zweiter Punkt bleibt die mangelnde Reversibilität der *UV/Vis/NIR-SEC*. Nach vollständiger Oxidation und anschließender, vollständiger Rückreduktion der Messlösungen wurden spektroskopische Charakteristika einer weiteren Spezies gefunden. Dieses Phänomen trat nicht in der *IR-SEC* auf und muss daher übergreifend diskutiert werden. Der dritte Punkt, die Charakterisierung gemischtvalenter Radikalkationen, erfordert generell die Kombination verschiedener Messtechniken und auch quantenchemischer Ergebnisse. Hier ist diese Kombination von *IR-SEC* und *UV/Vis/NIR-SEC* von besonderer Bedeutung, da die Ergebnisse der *IR*-Spektroskopie nur für eine der drei untersuchten Verbindungen (**KA-V₂**) eine Interpretation ermöglichen.

3.6.1. Diskussion der thermischen (*Z*)/(*E*)-Isomerisierung von *Z-AB-AE*

Aus den zweidimensionalen NMR-Spektren konnte kein sicherer Beleg für die Identität der photochemisch erzeugten Spezies gefunden werden. Das ist wichtig, da der extreme Konzentrationsunterschied zwischen den einzelnen Methoden (¹H-NMR-, *IR*- und *UV/Vis*-Spektroskopie) und die lange Belichtungsdauer Spielraum für andere Interpretationen bietet. Die lange Belichtungsdauer von 5 min ist notwendig, um in den optisch dichten Lösungen eine möglichst vollständige und homogene Erzeugung des (*Z*)-Isomers

zu gewährleisten. Sie kann aber zur Population anderer ungewollter Reaktionspfade führen. Auch wenn dies aufgrund der hohen Lebensdauer der beobachteten Spezies sehr unwahrscheinlich ist, könnte wegen der hohen Konzentration zum Beispiel ein Excimer erzeugt werden.

Die quantenchemischen Berechnungen mithilfe der Dichtefunktionaltheorie erlaubten eine Bestätigung der (*Z*)-Konfiguration der photochemisch erzeugten Spezies. Durch den Vergleich von experimentellen und theoretischen Spektren kann mithilfe der *IR*-Spektroskopie belegt werden, dass es sich um das (*Z*)-Isomer handelt (die Belichtungsdauer und die Konzentration sind mit dem ^1H -NMR-Experiment vergleichbar). Der für die Beobachtung eines NOEs wichtige Abstand der vier *ortho*-Protonen liegt der Berechnung zufolge bei 3,33 Å bzw. 3,28 Å. Dieser Wert ist deutlich unterhalb des Abstandes von 5,5 Å, welcher üblicherweise als Grenze für die Beobachtung eines NOE angesehen wird.³³⁰ Auch der Abstand der *ortho*-Protonen des (*E*)-Isomers liegt mit 3,90 Å unterhalb dieser Grenze. Deutlich wird dies an den Austauschsignalen der *ortho* zur Ethinyl-Funktion stehenden Protonen und den Alkinprotonen, welche einen Abstand von 4,42 Å aufweisen und in den Spektren beider Isomere nachgewiesen werden konnten. Eine Beobachtung eines NOEs müsste aufgrund dieses Abstandes also problemlos möglich sein. Die Ursache für das Fehlen sowohl bei *Z-AB-AE* als auch bei *E-AB-AE* ist vermutlich in den niederenergetischen Torsionsschwingungen zu suchen. Es treten dynamische Effekte auf, die ein Verschwinden der Austauschsignale bewirken.

Als Grund für die geringe Lebensdauer des *Z-AB-AE* konnte die Empfindlichkeit gegenüber Wasserspuren identifiziert werden. Eine direkte Empfindlichkeit gegenüber Wasser ist eigentlich nicht bekannt. Es sind allerdings verschiedene Untersuchungen der thermischen Isomerisierung von Dimethylamino-substituierten Diphenyldiazenen, wie z.B. Methylorange,^{viii} in Abhängigkeit vom pH-Wert bekannt.³³¹ Bei einer Untersuchung an verschiedenen Dimethylamino-substituierten Diphenyldiazenen in nicht wässrigen Lösungen wurden organische Säuren zugegeben.^{332,333} Sie zeigen, dass eine Protonierung der Aminfunktion zu einem Übertrag des Protons von der Ammonium- zur Azo-Funktion und damit letztlich zum (*Z*)-Diazeniumion führt. Dieses isomerisiert sehr schnell durch Rotation um die nun schwächere N=N-Bindung. Dass allein die Anwesenheit von Wasserspuren ausreicht, um das Amin und damit auch die Azogruppe zu protonieren, ist allerdings überraschend, da die oben zitierten Messungen in reinem Wasser oder Ethanol- oder MeCN-Wasser-Gemischen durchgeführt wurden.^{332,333} Zweifelsfrei steht fest, dass CH_2Cl_2 ein ungeeignetes Lösungsmittel zur Untersuchung der thermischen (*Z*)/(*E*)-

^{viii}Natrium-(*E*)-4-((4-(Dimethylamino)phenyl)diazenyl)benzolsulfonsäure

Isomerisierung ist. Die Empfindlichkeit gegenüber Wasserspuren ist so immens hoch, dass alle Versuche zur rigorosen Trocknung des Lösungsmittels sinnlos sind. Die gemessene Isomerisierungsgeschwindigkeit von *Z-AB-AE* hat nichts mit der eigentlichen Rate der thermischen Isomerisierung in CH₂Cl₂-Lösung zu tun; sie gibt somit lediglich den Wassergehalt des Lösungsmittels wieder.

3.6.2. Diskussion des Ursprungs der Zersetzungsprodukte während der UV/Vis/NIR-SEC

Für die Diskussion der elektronischen und spektroskopischen Eigenschaften der oxidierten Formen der drei Diphenyldiazen-Verbindungen ist die Reversibilität der elektrochemischen Prozesse von entscheidender Bedeutung. Wird nach einer vollständigen Elektrolyse das Ausgangsspektrum nicht wieder hergestellt, kann nicht zweifelsfrei davon ausgegangen werden, dass die spektroskopischen Eigenschaften der *in situ* generierten, oxidierten Spezies denen der Radikalkationen bzw. Dikationen entsprechen. Bei den drei untersuchten Verbindungen wurde in der UV/Vis/NIR-SEC (zumindest auf einer kürzeren Zeitskala) keine vollständige Reversibilität beobachtet. In allen drei Fällen wurde nach dem vollständigen Durchlaufen eines Redox-Zyklus eine weitere Spezies mit einer signifikanten Absorption oberhalb von 600 nm nachgewiesen (*AB-A*₂: $\lambda = 667$ nm, *KA-VA*: $\lambda = 707$ nm und *KA-V*₂: $\lambda = 893$ nm).

Die unvollständige Reversibilität des Redox-Zyklus eines Rutheniumvinyl-Komplexes in einer OTTLE-Zelle ist kein ungewöhnlicher Befund. In der Regel wird die Neutralverbindung in ca. 90 % spektroskopischer Ausbeute wieder zurückgewonnen. Ungewöhnlich ist, dass in diesem Fall, reproduzierbar für alle Verbindungen, eine weitere Spezies detektiert wird, welche sich auch nach Durchlaufen eines weiteren, identischen Zyklus nicht weiter anreichert und sich langsam in die Ausgangsverbindung umwandelt. Die extrem langwellige Bande ist untypisch für Diphenyldiazen-Verbindungen. Auch für die Zersetzungsprodukte der Oxidation von Diphenyldiazenen ist keine Bande bei dieser Wellenlänge zu erwarten. Die Oxidation von in *para*-Stellung unsubstituierten Diphenyldiazenen verläuft einheitlich zu Produkten wie z.B. Chinonen oder Dibenzyl-artigen Dimeren und Polymeren oder auch zu Polyanilinen.^{320,334} Bei in *para*-Stellung substituierten Derivaten hingegen wird eine uneinheitliche Zersetzung beobachtet.^{320,335} Es ist zu beachten, dass in der OTTLE-Zelle keine Trennung von Kathoden und Anodenraum gegeben ist. Das kann dazu führen, dass an der Gegenelektrode eine Reduktion stattfindet, wobei Amine oder Hydrazine gebildet werden.³²¹ Diese können mit den oxidierten oder neutralen Verbindungen weiterreagieren. Keine dieser Verbindungen

weist als Neutralverbindung Banden im besagten Energiebereich auf, so dass diese Reaktionspfade ausgeschlossen werden können.

Eine weitere mögliche Erklärung wäre die Bildung einer (*Z*)-Verbindung. Die Ergebnisse einer Untersuchung von ganz ähnlichen Rutheniumvinyl-Verbindungen (unter anderen Trimethylphosphan- (**KA-V**₂^{(PMe₃)₃) und Triphenylphosphan-Derivate (**KA-V**₂^{(PPh₃)₂) von Yin *et al.* können diesen Schluss nahelegen.²⁸⁸ Nach Bestrahlung mit einer Quecksilberdampfampe beobachteten sie die Entstehung einer Bande bei 715 nm (für das Tris(trimethylphosphan)-Derivat), welche der (*Z*)-Form zugeordnet wurde. Das entspricht in guter Näherung dem Folgeprodukt bei den hier untersuchten Verbindungen. Rutheniumvinyl-Verbindungen mit drei Trialkylphosphan-Liganden zeigen etwas höherenergetische Banden als solche mit zwei P^{*i*}Pr₃-Liganden (**KA-V**₂: $\lambda_{max} = 492 \text{ nm}$ *vs.* **KA-V**₂^{(PMe₃)₃: $\lambda_{max} = 451 \text{ nm}$ ²⁸⁸). Dass eine (*Z*)-Form durch die Strahlungsintensität des Messgeräts selbst entsteht, kann ausgeschlossen werden, da dafür die Strahlungsintensität des Zweistrahphotometers zu gering ist. Zudem nimmt die Intensität der Absorptionsbande bei $\lambda > 600 \text{ nm}$ auch bei fortgesetzter Messung erkennbar ab. Die Radikalkationen der (*Z*)-Diphenyldiazene neigen ebenso wie die der (*Z*)-Diphenylethene zur (*Z*)/(*E*)-Isomerisierung. Das Radikalkation des (*Z*)-1-(4-(Ferrocenyl)phenyl)-2-phenyldiazens von Sakamoto *et al.* isomerisiert nach chemischer Oxidation des Ferrocenyl-Substituenten mit einer Geschwindigkeit von $3,8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($T = 5^\circ \text{C}$) zur (*E*)-Form.²⁸⁴ Die Isomerisierungsgeschwindigkeit ist damit um einen Faktor 3,2 höher als in der Neutralverbindung (bei $T = 70^\circ \text{C}$). Dies konnte eindeutig auf die Delokalisation von positiver Ladung auf den Brückenliganden zurückgeführt werden. Bei der Oxidation von Rutheniumvinyl-Komplexen wird ein deutlich höherer Ligandenanteil beobachtet als bei der Oxidation der Ferrocenyl-Einheit von 1-(4-(Ferrocenyl)phenyl)-2-phenyldiazen, was zu einer deutlich höheren Neigung zur Isomerisierung führt. Eine Bildung des (*Z*)-Isomers nach der hier durchgeführten spektroelektrochemischen Erzeugung der Kationen und ihrer Rückelektrolyse zur Neutralverbindung ist also ausgeschlossen.}}}

Unter den Verbindungen, welche sich von den Diphenyldiazenen ableiten lassen, kommen als farbige Neutralverbindungen lediglich protonierte Diphenyldiazene in Frage. Diese weisen eine Bande bei $\lambda \approx 600 \text{ nm}$ auf (**AB-A**₂-H⁺: $\lambda = 666 \text{ nm}$ in MeCN),^{314,336} was sehr gut mit dem hier beobachteten Übergang bei 667 nm in CH₂Cl₂ übereinstimmt. Die deutlich bathochrom verschobenen Banden der beiden Vinylkomplexe stehen im Einklang mit den Rotverschiebungen, welche bei den *UV/Vis*- und *UV/Vis/NIR-SEC*-spektroskopischen Messungen beobachtet werden. Eine Protonierung der Azogruppe ist

zwar bei der Neutralverbindung möglich, die Tendenz zur Protonierung sinkt für die einfach oxidierte Form jedoch stark. Da hier mit $\text{ClH}_2\text{CCH}_2\text{Cl}/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ein aprotisches und relativ inertes Lösungsmittel gewählt wurde, ist eine *in situ*-Erzeugung von Protonen in Lösung nur schwer erklärbar. Weder die ${}^n\text{Bu}_4\text{N}^+$ - noch die PF_6^- -Ionen setzen bei der Zersetzung Protonen frei. PF_6^- ist gegen Oxidation inert. Quartäre Ammoniumsalze migrieren zur Kathode und spalten dort nach Reduktion ein Alkylradikal ab, welches im Falle von ${}^n\text{Bu}^\cdot$ zu Butan und 1-Buten weiterreagiert.³³⁷ Die gleichzeitige Entstehung von ${}^n\text{Bu}_3\text{N}$ wirkt der Erzeugung von Protonen entgegen.

Als einzige Möglichkeit bleibt die anodische Wasseroxidation bei höheren Potentialen, welche zur Freisetzung von Sauerstoff und Protonen führt.^{ix} Wie schon bei der thermischen Isomerisierung muss auch hier von nicht vollständig wasserfreien Lösungsmitteln ausgegangen werden. Dieser Erklärungsansatz eignet sich hervorragend um die experimentellen Befunde zu erklären. Es wurde keine Beeinträchtigung während der *IR-SEC* beobachtet, was auf die deutlich höhere Konzentration an Analyt zurückzuführen ist. Dann werden im Vergleich nur so geringfügige Mengen an Protonen erzeugt, dass eine protonierte Spezies nicht in nennenswerten Mengen gebildet wird. Die fehlende Anreicherung des Zersetzungsproduktes beim Durchlaufen eines weiteren Zyklus (in direktem Anschluss an den ersten und ohne Wartezeit), erklärt sich durch den Verbrauch des Reservoirs an Wasser in der Lösung beim Durchlaufen des ersten Zyklus. Es wird genau die gleiche Menge an protoniertem Diphenyldiazen erhalten wie beim ersten Durchlauf. Die kontinuierliche Abnahme der Konzentration der protonierten Form beim konstanten Potential von -500 mV *vs.* Ag/AgCl-Pseudoreferenzelektrode wäre durch die Reduktion von Protonen bzw. der Diazeniumionen zu erklären.

Dass eine Protonierung die Messergebnisse erheblich beeinträchtigen kann, wurde zum Beispiel von Launay *et al.* demonstriert. Sie untersuchten die Pentaamminruthenium(II)-Komplexe des 4,4'-Azopyridins und fanden eine starke Tendenz zur Bildung von 1,2-Bis(4-pyridyl)hydrazin-verbrückten Komplexen. Diese Verbindungen werden jedoch im Unterschied zu den hier untersuchten Verbindungen durch Reduktion und nicht durch Oxidation in die gemischtvalenten Spezies überführt. Dadurch steigt die Tendenz zur Aufnahme von Protonen.²⁸⁶ Auch die Ergebnisse von Yin *et al.* scheinen nicht frei von Effekten durch Protonierung zu sein.²⁸⁸ Die langwellige Absorptionsbande der (*Z*)-

^{ix}Das Potential der Ag^+/AgCl -Pseudoreferenzelektrode variiert in organischen Lösungen stark und liegt bei etwa -450 ± 150 mV *vs.* $\text{Fc}/\text{Fc}^{+\cdot}$, das entspricht ≈ 250 mV gegen die Normalwasserstoff-Elektrode (NHE); $\text{Fc}/\text{Fc}^{+\cdot}$ (in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$) *vs.* $\text{SCE} = 460$ mV,²²³ $\text{SCE vs. NHE} = 241$ mV;³³⁸ damit ergibt sich eine Differenz von +700 mV für $\text{Fc}/\text{Fc}^{+\cdot}$ *vs.* NHE.

Verbindung scheint unrealistisch, da das (*Z*)-Diphenyldiazene eher kurzwelligere Banden aufweist als das (*E*)-Diphenyldiazene.³¹¹

Damit kann die wichtige Aussage getroffen werden, dass die Verbindungen keine verminderte chemische Reversibilität aufweisen. Die Beobachtung, dass sich die Spektren bei längerer Wartezeit zurückbilden, ist korrekt und nicht auf Diffusion innerhalb der spektroelektrochemischen Zelle zurückzuführen. Es werden keine Beeinträchtigungen der Ergebnisse der Radikalkationen oder der Dikationen beobachtet, da die Protonierung des oxidierten Diphenyldiazens stark erschwert ist. Die Ergebnisse der Radikalkationen können also vollständig interpretiert werden. Dies spiegelt sich auch in der guten Übereinstimmung mit den quantenchemischen Ergebnissen wieder.

3.6.3. Diskussion der gemischtvalenten Radikalkationen

Das Hauptziel dieses Kapitels ist es, Aufschluss über das Ausmaß an Kommunikation über die (*E*)-1,2-Diphenyldiazene-Brücke zu gewinnen. Die Kombination aus zwei verschiedenen redox-aktiven Zentren in den drei Molekülen erlaubt zudem diese beiden Zentren miteinander zu vergleichen. Anhand mehrerer experimenteller und theoretischer Methoden konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei den Radikalkationen der drei untersuchten Verbindungen um gemischtvalente Radikalkationen handelt.

Anhand der voltammetrischen Messungen wurde eine Erhöhung der Halbstufenpotential-Separation zwischen erster und zweiter Oxidation $\Delta E_{1/2}$ in der Reihenfolge der Verbindungen $\mathbf{KA-V_2} \ll \mathbf{KA-VA} < \mathbf{AB-A_2}$ beobachtet. Wie im vorangehenden Kapitel in der Serie der Diphenylethene bereits dargelegt wurde (Abschnitt 2.4 auf Seite 115), sind $\Delta E_{1/2}$ -Werte nur sehr bedingt zur Beschreibung der elektronischen Kommunikation über einen Brückenliganden geeignet. Auch bei organischen, gemischtvalenten Verbindungen mit Amino-Substituenten ist die Oxidation nicht auf das Amin-N-Atom beschränkt. Ein beträchtlicher Teil der Elektronendichte ist auch auf die Brücke delocalisiert. Dies verringert den effektiven Ladungstransferabstand der beiden Redoxzentren und verstärkt damit die elektrostatische Wechselwirkung zwischen ihnen. Die Spindichten in Abb. 3.19 auf der nächsten Seite verdeutlichen, dass keine Lokalisierung der Ladung auf ein „Redoxzentrum“ stattfindet.

Bei allen drei Verbindungen ist die Spindichte und damit die positive Ladung über das gesamte Molekül verteilt. Die niedrigeren $\Delta E_{1/2}$ -Werte der Vinylkomplexe sind folglich nur Ausdruck der Fähigkeit der Rutheniumvinyl-Substituenten, mehr positive Ladungsdichte aufzunehmen als die R_2N -Substituenten. Dies drückt sich auch in den berechneten Strukturen der Diphenyldiazene aus. Der mit dem Oxidationszustand am stärksten vari-

ierende Strukturparameter am Amin-Stickstoffatom ist der N–Phenyl-Bindungsabstand. Dieser ist bei $[\mathbf{AB-A_2}]^{2+}$ mit 1,319 Å geringer als bei $[\mathbf{KA-VA}^{(Me)}]^{2+}$ mit 1,326 Å. Im Gegenzug ist der signifikante Parameter des Rutheniumvinyl-Fragments (\angle_{P-Ru-P}) bei $[\mathbf{KA-VA}^{(Me)}]^{2+}$ mit 163,6° deutlich niedriger als bei $[\mathbf{KA-V_2}]^{2+}$ mit 166,1°. Das bedeutet, dass die Rutheniumvinyl-Einheit, trotz des höheren Oxidationspotentials der Komplexe im Vergleich zu den Dialkylamino-Derivaten, mehr positive Ladung aufnehmen kann als der R_2N -Substituent, wodurch umgekehrt weniger Ladungsdichte auf der Brücke verbleibt. Dadurch sinkt die Energie, die für eine zweite Oxidation aufgewendet werden muss, was zu einer abnehmenden Halbstufenpotentialaufspaltung und einer scheinbar verringerten elektronischen Kommunikation führt. Insofern können aufgrund der Halbstufenpotentialaufspaltung keine Rückschlüsse auf die Stärke der elektronischen Kommunikation gezogen werden.

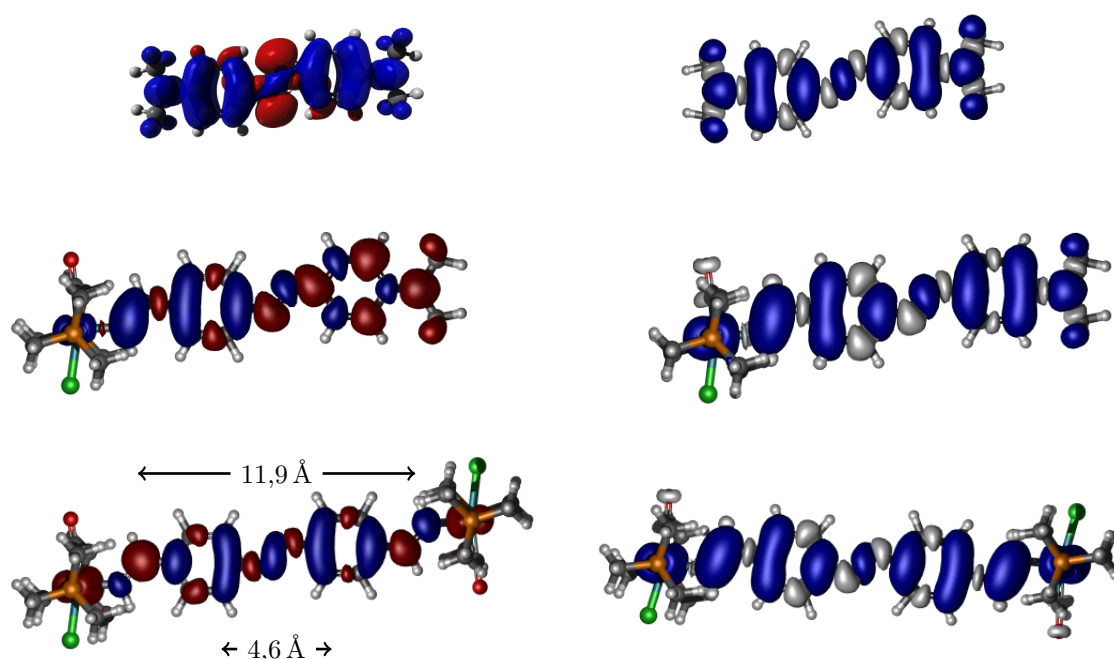


Abbildung 3.19.: Darstellung der *EDDA* des langwelligsten elektronischen Übergangs in den *UV/Vis/NIR*-Spektren (*links*) und der Spindichte (*rechts*) der drei Radikalkationen von $[\mathbf{AB-A_2}]^{+·}$ (*oben*), $[\mathbf{KA-VA}^{(Me)}]^{+·}$ (*Mitte*) und $[\mathbf{KA-V_2}^{(Me)}]^{+·}$ (*unten*).

Die verlässlichste Methode zur Charakterisierung der Eigenschaften eines gemischtvalenten Systems ist die *IR*-Spektroskopie. Sie erlaubt eine eindeutige Bestimmung der Stärke der elektronischen Kommunikation zwischen den Redoxzentren anhand einer Sonde für die Ladungsdichteverteilung. Nur **KA-V₂** verfügt auf beiden Seiten des Moleküls über eine solche Sonde. Der Parameter $\Delta\rho = 0,17$, welcher den Anteil der positiven Ladung auf dem formal reduzierten Rutheniumzentrum wiedergibt (Gleichung (2.15) auf Seite 105), erlaubt eine Einteilung der Verbindung in die *Klasse II* gemischtvalenter Verbindungen gemäß der Klassifizierung von Robin und Day.^{36,234} Demzufolge ist die Wechselwirkung relativ stark und mit den $\Delta\rho$ -Wert von z.B. [**KS-E**]⁺ ($\Delta\rho = 0,19$) vergleichbar. Sie ist stärker als z.B. bei [**m-KPh-V₂**]⁺ von Maurer ($\Delta\rho = 0,12$).⁶¹ Die quantenchemischen Rechnungen überschätzen die elektronische Wechselwirkung über den Diphenyldiazene-Liganden deutlich. Der für [**KA-V₂**]⁺ ermittelte Parameter $\Delta\rho = 0,38$ ist zu hoch. *DFT*-Berechnungen neigen generell dazu, zu symmetrischen Strukturen zu konvergieren. Es sind folglich nur qualitative Aussagen möglich.

Tabelle 3.21.: Vergleich der berechneten und der durch *NLCF* ermittelte Werten der CO-Bandenverschiebungen; $\tilde{\nu}_{max}$ in cm^{-1} .

	IR-Spektroelektrochemie				<i>PBE1PBE/6-31G(d)/PCM</i>					
	ν_{CO}			$\Delta\nu_{CO}$	$\Delta\rho$	ν_{CO}			$\Delta\nu_{CO}$	$\Delta\rho$
	A	$[A]^{+ \cdot}$	$[A]^{2+}$			A	$[A]^{+ \cdot}$	$[A]^{2+}$		
<i>KA-VA</i>	1913	1952	1981	39 29		1916	1944	1978	28 34	
<i>KA-V₂</i>	1914	1928 1969	1975	14 6	0,17	1917	1930 1942	1965	13 23	0,38

Bei **KA-VA** kann der recht uniforme Shift der Carbonylbande um 39 cm^{-1} bei einfacher und um weitere 29 cm^{-1} bei zweifacher Oxidation als Indiz einer gleichmäßigen Ladungsverteilung angesehen werden. Allerdings ist der Shift zwischen erster und zweiter Oxidation nicht per se gleich groß. Der Vergleich zu **KA-V₂** zeigt, dass auch hier das partiell reduzierte Rutheniumvinyl-Zentrum ein höheres $\Delta\nu_{CO}$ im Vergleich zur neutralen Spezies aufweist (14 cm^{-1}) als das partiell oxidierte gegenüber der zweifach oxidierten Spezies (6 cm^{-1}). Auch am Beispiel von **KS-E** (10 cm^{-1} zu 10 cm^{-1}) und **KS-cyclo** (3 cm^{-1} zu 7 cm^{-1}) aus dem vorherigen Kapitel wird deutlich, dass dieser Unterschied stark von der Art der Verbindung abhängt und keinem vorhersehbaren Trend folgt. Vielmehr hängt er zusätzlich vom Beitrag der Ligandenorbitale zur Oxidation ab. Es bleibt also nur die qualitative Aussage, dass [**KA-VA**]⁺ eine relativ starke elektronische

Wechselwirkung zwischen den beiden Redoxzentren aufweist. Die *IR-SEC* von **AB-A₂** hingegen ist nur bedingt aussagekräftig, da ein Sensor für die Elektronendichteverteilung auf die beiden Molekülhälften fehlt. Im Bereich von 1000 cm⁻¹ bis 1200 cm⁻¹ wurde nur eine Bande gefunden. Die Schwingungen in diesem Bereich können als Sonde verwendet werden. Dies zeigt der Vergleich zu **KS-cyclo**, hier wurden zwei Banden beobachtet. Der geringe Shift der Banden erschwert es jedoch, eine Aussage für Systeme mit einem ρ -Wert im Bereich von [**KS-E**]⁺ oder größer zu treffen (also $\Delta\rho \geq 0,19$). In diesem Fall verschmelzen die beiden Banden zu einer Bande. Eine Interpretation in dem Sinne, dass es sich um eine *Klasse III*-Verbindung handelt, kann deshalb trotz des Auftretens von nur einer Bande nicht getroffen werden. Bei den quantenchemischen Rechnungen trifft das gleiche wie bei **KA-V₂** zu: Sie können nur zur Unterstützung eines experimentellen Befundes dienen, bieten aber keine Basis um die Stärke der Kommunikation zu quantifizieren.

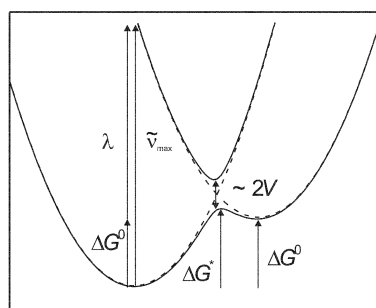


Abbildung 3.20.: Zweidimensionaler Schnitt durch die Energiehyperfläche nach dem Zweizustandsmodell für eine unsymmetrische, gemischtvalente Verbindung.

Ein gemeinhin als verlässlich geltendes Maß für die elektronische Wechselwirkung in gemischtvalenten Radikalkationen ist die Analyse der ihnen eigenen *IVCT*-Banden. Das größte Problem ist dabei die Identifizierung dieser Bande im Spektrum (vgl. dazu auch Abschnitt 2.3.4.2 auf Seite 106). Sie entspricht normalerweise dem β -*HOSO* \rightarrow β -*LUSO*-Übergang.³⁵ Die Rechnungen bestätigen, dass zumindest für die Verbindungen [**KA-VA**^(Me)]⁺ und [**KA-V₂**^(Me)]⁺ mit dem langwelligsten Übergang ein Transfer von Ladung von der partiell reduzierten zur partiell oxidierten Molekülhälfte einhergeht. Die Zuordnung zu einer *IVCT*-Bande sowie die Analyse und Interpretation in Sinne der Marcus-Hush-Theorie erscheint für diese Verbindungen demnach gerechtfertigt (die Elektronendifferenzdichte-Abbildungen der langwelligen Bande sind noch einmal vergrößert in Abb. 3.19 auf Seite 194 dargestellt). Die bei der *NLCF*-Prozedur gefundenen Zwischenbanden werden in den berechneten Spektren nicht vollständig reproduziert. Sie

konnten jedoch $n-\pi^*$ -Übergängen zugeordnet werden, weshalb sie bei der Bandenanalyse außer Acht gelassen werden können. Bei $[\mathbf{AB-A_2}]^{+\cdot}$ ist der langwellige Übergang nicht mit einem Ladungstransfer verbunden. Zusätzlich entspricht der Charakter der Bande, im Gegensatz zu den beiden anderen Verbindungen, eher einem $n-\pi^*$ -Übergang. Prinzipiell ist dies nicht ungewöhnlich, weil bei einer *Klasse III*-Verbindung mit symmetrischer Ladungsdichteverteilung kein Ladungstransfer mit der Anregung verbunden ist. Ein $n-\pi^*$ -Charakter ist aber auch mit einer sogenannten „charge-resonance“-Bande (*CR*) nur schwer vereinbar. Die langwellige Bande von $[\mathbf{AB-A_2}]^{+\cdot}$ wird trotz dieser Vorbehalte zum Vergleich mit den anderen beiden Verbindungen analysiert.

$$H_{ab} = 2,06 \times 10^{-2} \frac{(\epsilon_{max} \times \lambda \times \Delta\tilde{\nu}_{1/2})^{1/2}}{r_{ab}} \quad (3.3a)$$

$$H_{ab} = \frac{\mu_{eg} \times \tilde{\nu}_{max}}{\sqrt{(e \times r_{ab})^2 + 4(\mu_{eg})^2}} \quad (3.3b)$$

$$\mu_{eg} = 0,09584 \times \sqrt{\frac{\int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_{max}}} \quad (3.3c)$$

$$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^0 = \sqrt{16RT \ln(2)\lambda} \quad (3.3d)$$

$$\lambda = \tilde{\nu}_{max} - \Delta G^0 \quad (3.3e)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c = -nF\Delta(E_{1/2}) = -nF \times (E_{1/2}^{(Ru_v-Brücke)} - E_{1/2}^{(R_2N-Brücke)}) \quad (3.3f)$$

Zur Diskussion des Komplexes $[\mathbf{KA-VA}]^{+\cdot}$ muss der erweiterte Formalismus für die Hush-Bandenanalyse für unsymmetrische, gemischtvalente Systeme betrachtet werden.²⁴⁴ Die Einbeziehung von Redox-Asymmetrie, d.h. wenn also zwei unterschiedliche Redoxzentren über einen gemeinsamen Brückenliganden elektronisch miteinander kommunizieren, führt dazu, dass ein zusätzlicher Beitrag zur Reorganisationsenergie λ anfällt. Dieser ist in Abb. 3.20 auf der vorherigen Seite als ΔG^0 bezeichnet und beschreibt den Energieunterschied der beiden Valenztautomere – in diesem Falle $[(Ru_v)^{ox}\text{-Brücke-}(NR_2)^{red}]$ und $[(Ru_v)^{red}\text{-Brücke-}(NR_2)^{ox}]$ – im elektronischen Grundzustand. Für anorganische Systeme konnte eine direkte Beziehung dieser Energie ΔG^0 mit der Differenz der elektrochemischen Potentiale hergestellt werden (für $\Delta E_{1/2} < 250$ mV).^{339,340} Auch für die Radikalkationen organischer, asymmetrisch substituierter Bis(triarylamin)-Derivate herrscht eine gute Korrelation.³⁴¹ Bei $[\mathbf{KA-VA}]^{+\cdot}$ handelt es sich um den seltenen Fall einer gemischtvalenten Verbindung mit einem organischen und einem anorganischen Redoxzentrum. Es ist anzunehmen, dass auch hier die Energiedifferenz der beiden Va-

lenztautomere weitestgehend mit der Differenz der Oxidationspotentiale korreliert. Die Änderungen die sich daraus in den Gleichungen ergeben, sind in Gleichung (3.3) auf der vorherigen Seite dargestellt. Hierbei ist die Berechnung mithilfe der Halbwertsbreite der *IVCT*-Bande dargestellt. Eine andere Analyse mithilfe des Übergangsdipolmoments μ_{eg} wurde von Cave, Newton und Marshall vorgeschlagen und von Lambert und Nöll für Triaryllamine erfolgreich eingesetzt.^{341–343} Letztere Variante ist notwendig für die Banden von [**KA-VA**]⁺ und [**AB-A₂**]⁺, welche durch Kopplungen zu Schwingungsmoden so stark aufgespalten sind, dass sich die Halbwertsbreiten nicht bestimmen lassen.

Um die Energiedifferenz der beiden Redoxzentren zu ermitteln, wie sie in **KA-VA** vorliegen, werden üblicherweise Modellverbindungen herangezogen. Gut geeignet für den Vergleich wären zum einen mononukleare Rutheniumvinyl- bzw. einfach R₂N-substituierte Diphenyldiazen-Verbindungen. Eine Rutheniumvinyl-Verbindung [RuCl(CO)(P^{*i*}Pr₃)₂((*E*)-(CH=CH–C₆H₄)–N=N–C₆H₅)] existiert jedoch nicht. Der gut charakterisierte Komplex [RuCl(CO)(P^{*i*}Pr₃)₂(CH=CH–C₆H₅)] (*E*_{1/2} = 280 mV) eignet sich ebenfalls nicht, da das entsprechende N,N-Dimethylanilin keine reversiblen Oxidationspotentiale zeigt.^{344–347,x} Der sinnvollste Vergleich scheint daher der zwischen **KS-mono** (*E*_{1/2} = 180 mV) und dem (*E*)-1-(4-(Dimethylamino)phenyl)-2-phenyldiazen (*E*_{1/2} = 100 mV) mit einer Differenz von 80 mV. Das entspricht, nach den in Gleichung (3.3f) auf der vorherigen Seite dargestellten Formeln, einem Energieunterschied $\Delta G^0 = 7720 \text{ J mol}^{-1} = 640 \text{ cm}^{-1}$. Da die Energiedifferenz nicht höher sein kann als die Halbstufenpotentialaufspaltung selbst, in diesem Fall 58 mV ($\cong \Delta G^0 = 470 \text{ cm}^{-1}$) für **KA-VA**, ist jedoch zu erwarten, dass der Energieunterschied noch deutlich niedriger oder sogar vernachlässigbar ist. Deshalb sind in Tab. 3.22 auf der nächsten Seite auch die Werte für $\Delta G^0 = 0$ angegeben.

Unter Zugrundelegung der experimentellen Parameter der *IVCT*-Bande wurde gemäß Gleichung (3.3a) auf der vorherigen Seite für [**KA-V₂**]⁺ ein Matrixkopplungselement von 380 cm^{–1} erhalten. Dieser Ableitung liegt zugrunde, dass der Ladungstransferabstand dem räumlichen Abstand zwischen den C_β-Atomen der vinylischen C=C-Bindung entspricht. Für [**KA-VA**]⁺ wurde *r_{ab}* in entsprechender Weise dem geometrischen Abstand zwischen Vinyl-C_β und dem Amin-N-Atom und für [**AB-A₂**]⁺ dem Abstand zwischen den beiden Amin-N-Atomen gleichgesetzt. Zur Bestimmung dieser Abstände wurden die optimierten berechneten Strukturen der Radikalkationen herangezogen. Nach dieser Abschätzung würde [**AB-A₂**]⁺ die stärkste Kopplung, [**KA-VA**]⁺ eine

^xvan Walree *et al.* geben ein Potential von 650 mV *vs.* SCE (340 mV *vs.* Fc/Fc⁺ mit der Korrektur von van Walree) an ohne aber genauer auf Reversibilität oder Messbedingungen einzugehen.³⁴⁸

Tabelle 3.22.: Hush-Bandenanalyse der langwelligen *Vis/NIR*-Banden, der *in situ* generierten Radikalkationen in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\tilde{\nu}_{\text{max}}$, $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ und H_{ab} in cm^{-1} ; ϵ in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; r_{ab} in \AA , μ_{eg} in Debye; ^a: $\Delta G^0 \neq 0$ nach Lambert und Nöll;³⁴¹ nur **KA-V₂** wurde aus $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ berechnet.

	Absorptionsbande					Kopplungsparameter			
	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$	(ϵ_{max})	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$		μ_{eg}	r_{ab}	Γ	H_{ab}	α
			exp	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^0$				[^a]	[^a]
AB-A₂	8000	(17600)			5,52	11,7		780	0,098
	8000	(17600)			5,52	4,6		1990	0,249
KA-VA	5800	(7500)			7,22	11,8		740	0,127
	5800	(7500)			7,22	4,6		1900	0,326
KA-V₂	5700	(2700)	3060	3620	3,77	11,9	0,16	380	0,066
	5700	(2700)	3060	3620	3,77	4,6	0,16	970	0,170

geringfügig und $[\text{KA-V}_2]^{+\cdot}$ eine deutlich schwächere Kopplung H_{ab} aufweisen. Ebenfalls lassen sich aus dieser Analyse die α -Werte ($\alpha = \frac{H_{ab}}{\tilde{\nu}_{\text{max}}}$) ableiten. Sie sind genau wie $\Delta\rho$ ein Maß für den Anteil der (formal) reduzierten Einheit an der positiven Gesamtladung. Wie zuvor bereits dargelegt wurde, sollte der Wert von α dem Wert von $\Delta\rho$ entsprechen (Abschnitt 2.4 auf Seite 115), welcher sich hier nur für $[\text{KA-V}_2]^{+\cdot}$ experimentell bestimmen lässt. Hier wird jedoch eine deutliche Diskrepanz zwischen $\alpha = 0,066$ und $\Delta\rho = 0,17$ beobachtet. Andererseits stimmt der Wert für den von Santi *et al.* definierten Asymmetrie-Parameter Γ von 0,16 mit dem Wert für $\Delta\rho$ exakt überein (Gleichung (2.24) auf Seite 114).²⁴⁹ Dies gibt Grund zu der Annahme dass der Ladungstransferabstand r_{ab} bei der Analyse nach Gleichung (3.3a) auf Seite 197 deutlich überschätzt wurde. Durch Gleichsetzen der Werte von α , $\Delta\rho$ und Γ für $[\text{KA-V}_2]^{+\cdot}$ erhält man einen effizienten Ladungstransferabstand von 4,6 \AA . Legt man diesem Abstand der Analyse zugrunde, so erhält man deutlich größere Werte für H_{ab} . Dass der räumliche Abstand zwischen den nominellen Redoxzentren den effizienten Ladungstransferabstand deutlich übersteigt, wurde auch für Bis(triarylamin)-Radikalkationen berichtet. Diese weisen einen r_{ab} -Wert auf, welcher im Vergleich zum geometrischen N \cdots N-Abstand um 40–60 % geringer ist.^{58,349} Eine Betrachtung der Elektronendifferenzdichte-Abbildungen für die langwelligen Übergänge (Abb. 3.19 auf Seite 194) verdeutlicht, dass dieser Abstand (er entspricht in etwa dem Abstand der *ortho* zur Azogruppe stehenden C-Atome) näher an der Realität liegt. Die Werte in Tab. 3.22 geben folglich die oberen und unteren Grenzen der elektronischen Kopplung in den Diphenyldiazene-verbrückten Systemen gut wieder.

Bei allen Systemen, auch bei $[\mathbf{AB-A_2}]^{+}$, liegt α jedoch deutlich unterhalb des Wertes von 0,5 für eine *Klasse III*-Verbindung. Damit können zumindest die beiden Ruthenium-vinyl-Verbindungen ganz klar in die *Klasse II* der Robin-Day-Klassifizierung eingeordnet werden. Die Kopplung innerhalb der in Tab. 3.22 auf der vorherigen Seite abgesteckten Grenzen ist im Bereich eines adiabatischen Elektronentransfers ($H_{ab} > 200 \text{ cm}^{-1}$, vgl. Gleichung (2.23) auf Seite 112). Für $[\mathbf{AB-A_2}]^{+}$ werden für die langwellige Bande zu $[\mathbf{KA-VA}]^{+}$ vergleichbare Werte von H_{ab} und α gefunden. Auch dieser Verbindung müsste demzufolge, trotz der symmetrischen Ladungsverteilung in den quantenchemischen Berechnungen, *Klasse II*-Charakter zugeordnet werden. Die elektronische Kopplung scheint in der Reihenfolge $(\mathbf{AB-A_2} \approx) \mathbf{KA-VA} \gg \mathbf{KA-V_2}$ abzunehmen.

Die Ursache für die stärkere Wechselwirkung in dem einfach R_2N -substituierten $[\mathbf{KA-VA}]^{+}$ gegenüber $[\mathbf{KA-V_2}]^{+}$ ist vermutlich in dem stärkeren Anteil des Brückenliganden bei der Oxidation zu suchen. Wie die Abschätzung der r_{ab} -Werte zeigt, ist dieser von entscheidender Bedeutung für die Bestimmung der Stärke der Wechselwirkung. Die R_2N -substituierten Verbindungen weisen einen deutlich höheren Beitrag des Brückenliganden zur Oxidation auf, wie z.B. der Vergleich der N=N-Bindungslängen der Radikalkationen zeigt. Sie nehmen von $[\mathbf{AB-A_2}]^{+}$ ($d_{\text{N=N}} = 1,291 \text{ \AA}$) zu $[\mathbf{KA-VA}^{(Me)}]^{+}$ ($d_{\text{N=N}} = 1,286 \text{ \AA}$) und $[\mathbf{KA-V_2}^{(Me)}]^{+}$ ($d_{\text{N=N}} = 1,283 \text{ \AA}$) kontinuierlich ab. Ein immer geringerer Teil der positiven Ladungsdichte befindet sich auf dem Brückenliganden und führt zu einer Schwächung der N=N-Bindung. Ein weiteres Indiz dafür ist der größere Beitrag des Dimethylamino-substituierten Phenylringes am β -HOSO und am α -HOSO von $[\mathbf{KA-VA}]^{+}$. Damit rücken aber bei $[\mathbf{KA-V_2}]^{+}$ auch die Zentren der Ladungsschwerpunkte immer weiter nach außen in Richtung der Rutheniumvinyl-Zentren, was zu einem höheren r_{ab} -Abstand und einer schwächeren Wechselwirkung führt. Insbesondere bei $[\mathbf{AB-A_2}]^{+}$ muss nach den vorliegenden Daten von einer stark brückenzentrierten Oxidation ausgegangen werden, was im Einklang mit den quantenchemischen Ergebnissen und insbesondere mit dem $n-\pi^*$ -Charakter des langwelligen Übergangs ist.

Im direkten Vergleich der beiden Brückenliganden von $[\mathbf{KA-V_2}]^{+}$ und $[\mathbf{KS-E}]^{+}$ wird aus der *IR-SEC* für das Diphenylethen zwar eine etwas stärkere Wechselwirkung gemessen ($\Delta\rho = 0,19$ vs. 0,17), doch sind diese Werte im Bereich der Messgenauigkeit einander beinahe gleich. Der Abstand zwischen den beiden Vinyl- C_β -Atomen ist bei $[\mathbf{KA-V_2}^{(Me)}]^{+}$ mit 11,9 Å und bei $[\mathbf{KS-E}^{(Me)}]^{+}$ mit 12,3 Å (vgl. Lit.:³²⁸) ebenfalls nahezu identisch. Die Substitution der Ethen- durch die isoelektronische Azo-Funktion hat wenn dann nur einen geringen Einfluss auf die Stärke der elektronischen Kopplung. Die elektronegativeren Stickstoffatome haben jedoch einen signifikanten Einfluss

auf die elektronische Struktur der Komplexe. Beim $[\mathbf{KA-V_2}]^{+}$ erfahren beide Rutheniumvinyl-Zentren eine stärkere Blauverschiebung bei der ersten Oxidation (14 cm^{-1} und 55 cm^{-1}) im Vergleich zu $[\mathbf{KS-E}]^{+}$ (10 cm^{-1} und 43 cm^{-1}). Die Gesamtverschiebung der Carbonylbande bei zweifacher Oxidation beträgt 61 cm^{-1} bei $[\mathbf{KA-V_2}]^{2+}$ gegenüber 52 cm^{-1} bei $[\mathbf{KS-E}]^{2+}$. Das entspricht einem Metallbeitrag von 47 % bei $[\mathbf{KA-V_2}]^{2+}$ und 41 % bei $[\mathbf{KS-E}]^{2+}$. Der Metallbeitrag zur Oxidation wird aufgrund der verminderten Elektronendichte auf dem Brückenliganden in beiden Oxidationsprozessen erhöht. Der signifikant höhere Metallcharakter bei $\mathbf{KA-V_2}$ ist der Grund für die Unterschiede in den *UV/Vis/NIR*-Spektren. Während bei $[\mathbf{KS-E}]^{+}$ eine intensive und strukturierte langwelligste Bande beobachtet wird, zeigt $[\mathbf{KA-V_2}]^{+}$ eine wenig intensive, unstrukturierte und breite Bande. Bei $[\mathbf{KS-E}]^{+}$ konnte auch in den quantenchemischen Rechnungen kein eindeutiger *CT*-Charakter ermittelt werden,³²⁸ wohingegen dieser Bande bei $[\mathbf{KA-V_2}]^{+}$ ein *IVCT*-Charakter zugeordnet werden kann.

Beide Radikalkationen können mithilfe der *IR-SEC*-Messungen als gemischtvalente Spezies identifiziert werden. Die Stickstoffatome führen nicht zu einer signifikanten Veränderung der Kopplung zwischen den redox-aktiven Endgruppen, wie sie beispielsweise bei der Substitution von Phenylringen durch Thiophene beobachtet wird. Es kann also keine prinzipiell schlechtere elektrische Leitfähigkeit der N=N-Brücke gegenüber der HC=CH-Brücke festgestellt werden. Die Änderungen der elektronischen Struktur im Brückenliganden haben jedoch eine Verlagerung der Oxidation auf die redox-aktiven Endgruppen zur Folge. Der damit einhergehende höhere Ladungstransferabstand r_{ab} zwischen den redox-aktiven Einheiten, welcher im Kontrast zur geringeren geometrischen Distanz steht, führt zu einem nur geringen Rückgang der Kommunikation über den Brückenliganden.

3.6.4. Vergleichende Diskussion der Eigenschaften

Die vorgestellten Untersuchungen erlauben einen direkten Vergleich der beiden unterschiedlichen Rutheniumvinyl- und Dialkylamino-Substituenten. Beide verfügen über besetzte Grenzorbitale mit π -Symmetrie, welche mit den Grenzorbitalen des aromatischen π -Systems überlappen. Dennoch beeinflussen die beiden verschiedenen Substituenten die physikalischen Eigenschaften der Moleküle in unterschiedlicher Weise. In manchen Experimenten, wie der Voltammetrie oder NMR-Spektroskopie, erscheint der Amino-Substituent als der stärkere Donorsubstituent, während bei der *UV/Vis*-Spektroskopie und bei den spektroelektrochemischen Messungen hingegen der Rutheniumvinyl-Substituent stärkere bathochrome Verschiebungen der Banden bewirkt. Die Molekülorbi-

talschemata in Abb. 3.21 bieten einen idealen Ansatzpunkt, um diese Unterschiede zu analysieren und mit den experimentellen Daten in Einklang zu bringen.

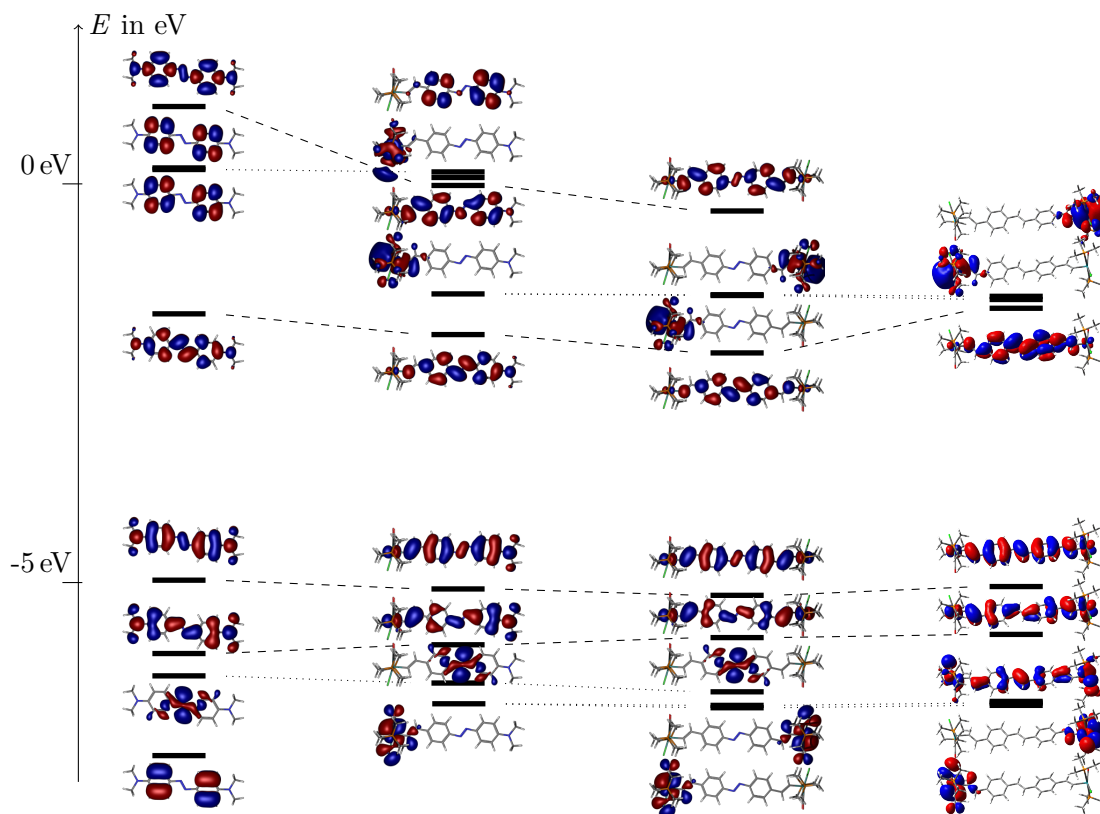


Abbildung 3.21.: Molekülorbitalschemata der drei Diphenyldiazen-verbrückten Moleküle **AB-A₂**, **KA-VA**, **KA-V₂** und des Diphenylethen-verbrückten Moleküls **KS-E** (von links nach rechts); die Daten für **KS-E** sind aus Lit.:³²⁸ entnommen. Alle Rechnungen sind auf dem *DFT/PBE1PBE/6-31G(d)/PCM*-Level der Theorie durchgeführt.

Trotz der stark unterschiedlichen Natur der Substituenten ist ihre Wechselwirkung mit dem konjugierten π -System des Diphenyldiazen-Liganden in hohem Maße vergleichbar. Die bindende Wechselwirkung zwischen den jeweils zwei besetzten Amin- und Rutheniumvinyl-*HOMOs* mit π -Symmetrie mit dem π -System des Brückenliganden führt normalerweise jeweils zu zwei neuen, besetzten Molekülorbitalen. Zusätzlich führt es zu einer energetischen Aufspaltung der Orbitale, wodurch die N–C bzw. C–C-bindenden Orbitale stark stabilisiert werden. Trotz der Fülle an Molekülorbitalen des Rutheniumvinyl-Fragments im Bereich der Grenzorbitale des Brückenliganden hat nur das *HOMO* des Rutheniumvinyls die entsprechende Symmetrie, um eine bindende Wechselwirkung

einzuwählen. Die Größe der Aufspaltung hängt von den Einelektronenenergien der Orbitale der ungebundenen Fragmente und von der Stärke der Überlappung und damit der Bindung ab. Elektronenreiche Substituenten weisen höhere Orbitalenergien auf. Ist diese deutlich höher als das *HOMO* des Brückenliganden hat das resultierende *HOMO* stärkeren Endgruppen-Charakter und ebenfalls eine höhere Energie. Die tiefer liegenden Orbitale haben dann hingegen eher Brückenligand-Charakter. In diesem Fall liegen mit Ausnahme des *HOMO*–1 die Orbitale der R₂N-substituierten Verbindungen jeweils etwas höher. Dies spricht für eine im Vergleich zum Rutheniumvinyl höhere Energie des *HOMOs* des Amin-Substituenten. Die niedrigere Energie des *HOMO*–1 in **AB-A₂** deutet auf eine etwas stärkere Aufspaltung der Orbitale aufgrund einer stärkeren Wechselwirkung hin.

Die Abnahme der Einelektronenenergien der *HOMOs* in der Serie **AB-A₂** > **KA-VA** > **KA-V₂** kann sehr gut mit experimentellen Daten in Verbindung gebracht werden. Die Energie entspricht der 1. Ionisierungsenergie des Moleküls und steht damit in direktem Zusammenhang mit dem 1. Oxidationspotential der Verbindung. Die ansteigenden 1. Oxidationspotentiale in der Serie **AB-A₂** ≈ **KA-VA** ≫ **KA-V₂** verlaufen damit parallel zu den berechneten *HOMO*-Energien. Allerdings hängen elektrochemische Potentiale auch von der Stabilität der einfach oxidierten bzw. reduzierten Spezies in Lösung ab. Die Ion-Dipol-Wechselwirkungen und die Assoziation mit den Gegenionen führen zu zusätzlichen Energiebeiträgen, welche Einfluss auf das Oxidationspotential in Lösung haben. Vermutlich aus diesem Grund wird keine Abnahme des 1. Oxidationspotentials von **KA-VA** zu **AB-A₂** beobachtet. Dennoch folgen auch die Potentiale der irreversiblen Reduktionen dem Trend, welcher durch die *LUMO*-Orbitalenergien vorgezeichnet wird. Die Verbindung **KA-V₂** (*E*_{1/2} = –2160 mV) wird am einfachsten reduziert, gefolgt von **KA-VA** (*E*_{1/2} = –2320 mV). Ihren deutlich energiereicheren *LUMOs* entsprechend wird weder für **AB-A₂** noch für **KS-E** eine Reduktion beobachtet. Sie liegt außerhalb des elektrochemischen Fensters des Leitelektrolyten. Auch hier gilt wieder, dass der R₂N-Substituent elektronenreicher ist als die Rutheniumvinyl-Einheit. Das *HOMO*, welches ebenso wie das des Rutheniumvinyls auch mit den unbesetzten Orbitalen des Diphenyldiazens wechselwirkt, hat eine höhere Energie.

Die starke Wechselwirkung mit dem π-System drückt sich in den Rechnungen auch in den kurzen *l*_{N–Ph}-Abständen der Amin-Stickstoffatome zum jeweiligen Arylsubstituenten von 1,365–1,367 Å aus. Diese Abstände entsprechen denen der Einfachbindungen von *sp*²-hybridisierten Stickstoffatomen, welche in Konjugation zu einem Phenylring stehen (*C_{ar}*–N_{*sp*²(R)₂: *l* = 1,371 Å) und sind daher deutlich kürzer als die Abstände zu}

pyramidalen N-Atomen ($C_{ar}-N_{sp^3}(R)_2$: $l = 1,426 \text{ \AA}$).¹⁶⁸ Die Wechselwirkung führt auch zu strukturellen Verzerrungen in den Phenylringen selbst. Durch den Amin-Substituenten wird eine stärkere chinoide Verzerrung q' des Phenylringes verursacht als durch den Rutheniumvinyl-Substituenten (42 % gegenüber 28 %). Zugleich ist auch der l_{N-C} -Abstand zur Azogruppe sowohl innerhalb von **KA-VA**^(Me) ($1,395 \text{ \AA}$ vs. $1,403 \text{ \AA}$) als auch im Vergleich von **AB-A**₂ ($l_{N-C} = 1,399 \text{ \AA}$) und **KA-V**₂^(Me) ($l_{N-C} = 1,402 \text{ \AA}$) verkürzt. Dies geht mit einer Planarisierung der Doppelbindung von **AB-A**₂ ($\theta = 0,0^\circ$ und $\varphi = 0,0^\circ$) im Vergleich zu **KA-V**₂^(Me) ($\theta = 1,5^\circ$ und $\varphi = 4,1^\circ$) einher. Diese Verdrehung um θ und φ bei **KA-V**₂ führt mit dazu, dass trotz der stärkeren Rotverschiebung der A-Bande der Neutralverbindung von **KA-V**₂, die Strukturierung auf der hochenergetischen Flanke dieser A-Bande verschwindet (im Vergleich zu **AB-A**₂). Die kurzwellige Schulter wird daher (in völliger Übereinstimmung mit dem von Haessner und Mustroph dargelegten Trends³¹⁵) nicht durch eine sich intensivierende $n-\pi^*$ -Bande verursacht, welche sich Intensität von der längerwelligen $\pi-\pi^*$ -Bande borgt. Sie geht vielmehr auf eine stärkere Planarisierung und eine dadurch ausgeprägtere Schwingungsstruktur zurück.

Auch in den ¹³C-NMR-spektroskopischen Messungen können aufgrund der Verschiebung der einzelnen Kerne die elektronischen Substituenten-Einflüsse und damit die Ursachen für die strukturellen Trends herausgearbeitet werden. Der R₂N-Substituent verursacht eine jeweils deutliche Abschirmung der *ortho*-Protonen und eine Entschirmung der *meta*-Protonen. Während bei Vinylkomplexen lediglich eine Hochfeldverschiebung der direkt an das C_β-Atom gebundenen Kohlenstoffatome C₅ des Phenylringes beobachtet wird, sind beim Amino-Substituenten insbesondere die *para* zum Amin stehenden C₂-Kohlenstoffe aufgrund der höheren Elektronendichte deutlich stärker abgeschirmt. Das entsprechende Resonanzsignal wird bei 111,6 ppm beobachtet. Das entsprechende Kohlenstoffatom C₂ beim vinylsubstituierten Phenylring tritt bei 124,6 ppm in Resonanz. Die Schirmung in der ¹³C-NMR-Spektroskopie steht in direktem Zusammenhang mit der Ladungsdichte an dem jeweiligen C-Atom.³⁵⁰ Der Amin-Substituent führt also zu einer elektronenreichen Struktur und beeinflusst die Struktur in einer Weise, welche mittels verschiedener spektroskopischer Methoden nachgewiesen werden kann.

Auch der Vinylsubstituent weist die Charakteristika eines Donorsubstituenten auf. Die UV/Vis-Banden der Vinylkomplexe werden bei allen Oxidationsstufen bei niedrigerer Energie beobachtet als in den Stammverbindungen und sogar in den R₂N-substituierten Derivaten. Die Elektronendichte am Brückenliganden wird durch einen weiteren Rutheniumvinyl-Substituenten jedoch kaum erhöht. Am deutlichsten zeigt

sich dies anhand der Carbonylbanden der Diphenylethen-verbrückten Verbindungen **KS-E** und **KS-mono** des vorherigen Kapitels. In Lösung wird für beide Verbindungen eine Bandenenergie von 1911 cm^{-1} beobachtet. Der geringe Unterschied in der Energie der Ru(CO)-Streckschwingungsenergie von 1913 cm^{-1} (**KA-VA**) im Vergleich zu 1914 cm^{-1} (**KA-V₂**) lässt ebenfalls kaum eine Interpretation zu. Trotz der energetischen Absenkung des HOMO's in der Reihe **KA-VA** > **KA-V₂** erleidet die Ru(CO)-Bande der zweifach Ru-Vinyl-substituierten Verbindung mit $\Delta\nu_{CO} = 61\text{ cm}^{-1}$ eine geringere Blauverschiebung als das einfach R₂N-substituierte **KA-VA** mit $\Delta\nu_{CO} = 68\text{ cm}^{-1}$. Der Rutheniumvinyl-Substituent hat demzufolge die geringere Donorstärke, kann jedoch mehr positive Elektronendichte aufnehmen, da er zu einer Verlängerung des konjugierten π -Systems führt. Das ist auch der Grund für die Stabilisierung der HOMO-2-Orbitale von **KA-VA** und **KA-V₂** gegenüber **AB-A₂**. Durch die Wechselwirkung mit Rutheniumvinyl- π -Orbitalen sinkt der N=N-Anteil im LUMO ($46\% \rightarrow 41\% \rightarrow 39\%$) und im HOMO ($7\% \rightarrow 6\% \rightarrow 5\%$). Auch der Beitrag der Phenylringe sinkt in gleicher Richtung (HOMO: $57\% \rightarrow 48\% \rightarrow 38\%$, HOMO-1: $42\% \rightarrow 31\% \rightarrow 21\%$), so dass der Diphenyldiazene-Charakter dieser Molekülorbitale abnimmt. Der geringere HOMO-LUMO-Abstand ist auf eine etwas schwächere Wechselwirkung mit dem Brückenliganden zurückzuführen. Das freie Elektronenpaar am sp^2 -hybridisierten Amin-N-Atom ist weniger diffus als das π -Orbital der Ru-Vinyl-Einheit, dessen Elektron hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeiten im Bereich der C=C-Bindung und des d_{xz} -Orbitals des Rutheniums aufweist.

Diese schwächere Aufspaltung der Orbitale erklärt die Trends in den Absorptionsspektren der drei Verbindungen. Trotz des geringeren elektronenschiebenden Effekts des Rutheniumvinyls sinkt der HOMO-LUMO-Abstand. Dieser ist der maßgebliche Parameter für die Energie der langwelligsten Absorptionsbande. Diese Erklärung hat auch für die langwelligste Bande der Radikalkationen Bestand. Zusätzlich erklärt sich mit der Planarisierung in Analogie zu Haessner und Mustroph das Auftreten einer Schwingungsstruktur sowohl bei den Neutralverbindungen als auch bei den Radikalkationen.³¹⁵ Beide Oxidationszustände weisen eine in Richtung zu **KA-V₂** abnehmende Planarisierung der N=N-Doppelbindung auf. Diese Planarität führt zu einer starken vibronischen Kopplung des Grundzustandes und des angeregten Zustandes. Im Falle einer fehlenden Planarisierung sind die Strukturänderungen bei der Anregung größer und haben höhere Anteile an Torsionsmoden. Dies führt zu einer Verbreiterung der einzelnen Übergänge der jeweiligen Absorptionsbande.

Damit kann der Unterschied zwischen den Substituenten erklärt werden. Der Donorcharakter des Dialkylamino-Substituenten geht auf einen starken +M-Effekt mit

einer partiellen π -Bindung zwischen Stickstoffatom und Phenylring zurück. Die Wechselwirkung mit Rutheniumvinyl-Orbitalen dagegen führt zu einer Verlängerung des konjugierten π -Systems. Alle damit einhergehenden Effekte, wie die Verringerung des *HOMO*–*LUMO*-Abstandes, der bathochrome Shift des Absorptionsmaximums, die Erhöhung der Oxidations- bzw. Verringerung der Reduktionspotentiale sowie die ^{13}C -NMR- und *IR*-spektroskopischen Eigenschaften sind in absoluter Übereinstimmung mit den quantenchemischen Berechnungen.

3.7. Zusammenfassung

Im Rahmen der Untersuchung der elektronischen Kommunikation über Rutheniumvinyl- und Dialkylamino-substituierte Diphenyldiazen-Brückenliganden wurden (*E*)-1,2-Bis(4-(dimethylamino)phenyl)diazen (**AB-A₂**) und das einfach Rutheniumvinyl-substituierte Derivat (**KA-VA**) synthetisiert. Sie wurden mithilfe NMR-, *IR*- und *UV/Vis*-spektroskopischer Messungen charakterisiert und identifiziert. Die Struktur von **KA-VA** konnte mithilfe einer Röntgenstruktur-Analyse bestätigt werden. Für die Messungen wurde zusätzlich das Bis(rutheniumvinyl)-substituierte Derivat **KA-V₂** (dargestellt von Dr. Mikhail Butovskiy) zum Vergleich herangezogen und weitere Messungen an dieser Verbindung durchgeführt. Die experimentellen Daten wurden anhand quantenchemischer Berechnungen auf dem *DFT/PBE1PBE/6–31G(d)/PCM*-Level der Theorie untermauert.

Die elektrochemischen Eigenschaften der drei Verbindungen wurden mithilfe voltametrischer Methoden untersucht. Alle drei Verbindungen zeigen Cyclovoltammogramme mit jeweils zwei chemisch reversiblen Oxidationen. Aufgrund der geringen Halbstufenpotentialaufspaltung können die Potentiale nicht direkt abgelesen werden und wurden mithilfe digitaler Simulation der Cyclovoltammogramme (**AB-A₂** und **KA-VA**) oder einer Kurvenanpassung der *Square-Wave*-Voltammogramme (**KA-V₂**) ermittelt. Die Halbstufenpotentiale der ersten Oxidationen nehmen in der Reihenfolge **AB-A₂** \approx **KA-VA** < **KA-V₂** zu ($E_{1/2} = 150 \text{ mV} \approx 150 \text{ mV} < 210 \text{ mV}$). Die Aufspaltung der Halbstufenpotentiale zwischen erster und zweiter Oxidation nimmt in der gleichen Reihenfolge **AB-A₂** > **KA-VA** > **KA-V₂** ab ($\Delta E_{1/2} = 88 \text{ mV} > 58 \text{ mV} > 33 \text{ mV}$), wobei die Angabe bei **KA-V₂** lediglich auf den *Square-Wave*-Daten beruht und eventuell sogar überschätzt wird. Zusätzlich werden für die beiden Rutheniumvinyl-substituierten Verbindungen irreversible Reduktionsprozesse bei $E_{p,f} = -2160 \text{ mV}$ (**KA-V₂**) und $E_{p,f} = -2320 \text{ mV}$ (**KA-VA**) beobachtet. Bei **AB-A₂** wird im elektrochemischen Fenster des Leitelektroly-

ten keine Reduktion beobachtet, sie liegt demzufolge bei noch negativeren Potentialen. Mithilfe der quantenchemischen Berechnungen kann diese Abfolge der Oxidations- und Reduktionspotentiale auf den +M-Donorcharakter des elektronenreicheren Dialkylamino-Substituenten zurückgeführt werden. Im Vergleich mit dem Rutheniumvinyl-Substituenten bewirkt er eine Erhöhung der Energien der *LUMO*- und in geringerem Maße auch der *HOMO*-Orbitale.

Die *UV/Vis*-spektroskopischen Messungen zeigen im Gegensatz dazu einen bathochromen Shift der Banden bei der Substitution von Dialkylamino-Resten mit Rutheniumvinyl-Einheiten. Die B-Bande der Neutralverbindungen verschiebt sich bei einfacher Substitution um 2200 cm^{-1} zu niedrigeren Energien. Die weitere (zweifache) Substitution von Dialkylamino- durch Rutheniumvinyl-Funktionen hat eine geringere Rotverschiebung um 700 cm^{-1} zur Folge. Bei der A-Bande werden geringere bathochrome Shifts von 1300 cm^{-1} und 600 cm^{-1} beobachtet. Zudem ist bei den Dialkylamino-substituierten Verbindungen eine Schwingungsstruktur in der A-Bande erkennbar. Bei den Dikationen sind die Verschiebungen mit 6200 cm^{-1} und 5100 cm^{-1} (A-Bande) deutlich größer. Mithilfe der quantenchemischen Ergebnisse kann dies wiederum auf die Wechselwirkung der Substituenten mit den Grenzorbitalen des Diphenyldiazens zurückgeführt werden. Der NR_2 -Substituent bewirkt eine chinoide Verzerrung im Molekül. Die höheren Doppelbindungsanteile der C–N-Bindungen sowohl zwischen den Amino- als auch zwischen den Azo-Resten und den Phenylringen führen zu einer Planarisierung der Azogruppe. Das Auftreten von Schwingungsstrukturen in den *UV/Vis*-Spektren der neutralen und einfach oxidierten Spezies von **AB-A₂** und **KA-VA** ist eine direkte Folge dieser Planarisierung. Der Rutheniumvinyl-Substituent hingegen bewirkt eine Verlängerung des π -konjugierten Systems, welche eine Verringerung des *HOMO-LUMO*-Abstandes und damit eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima zufolge hat. Bei den oxidierten Formen führt die Delokalisation der positiven Ladung über ein größeres π -konjugiertes System (**KA-V₂** und **KA-VA**) zu einer Verminderung des Anteils des Brückenliganden an der Oxidation. Dies äußert sich an der höheren Gesamtverschiebung der Carbonylbanden in den *IR*-Spektren der Dikationen, welche von $[\text{KA-V}_2]^{2+}$ ($\Delta\nu_{\text{CO}}^{0/2+} = 61\text{ cm}^{-1}$) zu $[\text{KA-VA}]^{2+}$ ($\Delta\nu_{\text{CO}}^{0/2+} = 68\text{ cm}^{-1}$) deutlich zunimmt.

Die Carbonylbanden erlauben auch eine Aussage über die elektronische Wechselwirkung über den Diphenyldiazan-Brückenliganden. Durch die *IR-SEC* konnte ein Delokalisationsparameter von $\Delta\rho = 0,17$ für **KA-V₂** ermittelt werden. Mithilfe der quantenchemischen-Berechnungen (TD $DFT/PBE1PBE/6-31G(d)/PCM$) konnte den langwelligeren, elektronischen Absorptionsbanden beider Komplexverbindungen ein Intervallenz-

Charge-Transfer-Charakter zugeordnet werden. Mithilfe des Matrixkopplungselements H_{ab} können die Verbindungen $[\mathbf{KA-V_2}]^{+}$ ($H_{ab} = 380\text{--}970\text{ cm}^{-1}$) und $[\mathbf{KA-VA}]^{+}$ ($H_{ab} = 670\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$) als gemischtvalente Verbindungen der *Klasse II* charakterisiert werden. Für $[\mathbf{AB-A_2}]^{+}$ ergaben *DFT*-Rechnungen eine symmetrische Ladungsdichteverteilung. Die langwelligste Bande im Radikalkation weist hier $n\text{--}\pi^*$ -Charakter auf. Es handelt sich um ein Radikalkation mit einer überwiegend auf dem Brückenliganden zentrierten Oxidation. Das Anwachsen der Wechselwirkung mit steigendem Anteil an Amin-Redoxzentren (von $[\mathbf{KA-V_2}]^{+}$ zu $[\mathbf{KA-VA}]^{+}$) kann auf einen steigenden Beitrag des Brückenliganden zur Oxidation im Falle der Dialkylamino-substituierten Verbindungen zurückgeführt werden.

Die elektronische Wechselwirkung zwischen den Rutheniumvinyl-Redoxzentren von $[\mathbf{KA-V_2}]^{+}$ ($\Delta\rho = 0,17$) ist vergleichbar mit dem Diphenylethen-verbrückten System $[\mathbf{KS-E}]^{+}$ ($\Delta\rho = 0,19$). Die Substitution der Azo-Funktion durch die isoelektronische Ethen-Funktion hat nur einen geringen Einfluss auf die Stärke der elektronischen Wechselwirkung. Die langwellige Absorptionsbande von $[\mathbf{KS-E}]^{+}$ weist eine starke Strukturierung aufgrund von vibronischen Kopplungen auf, welche die Zuordnung eines eindeutigen *IVCT*-Charakters verhindert. $[\mathbf{KA-V_2}]^{+}$ hingegen zeigt eine breite, wenig intensive und unstrukturierte Bande, welcher mithilfe quantenchemischer Berechnungen ein *IVCT*-Charakter zugewiesen werden kann. Die niedrigere Gesamtverschiebung der Carbonylbande in $[\mathbf{KS-E}]^{2+}$ ($\Delta\nu_{CO} = 53\text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zu $[\mathbf{KA-V_2}]^{2+}$ ($\Delta\nu_{CO} = 61\text{ cm}^{-1}$) erlaubt eine Abschätzung des Metallbeitrags zur Oxidation von 41 % bei $[\mathbf{KS-E}]^{2+}$ im Vergleich zu 47 % bei $[\mathbf{KA-V_2}]^{2+}$. Die stärker brückenzentrierten Übergänge des Diphenylethen-Komplexes haben geringere *MMCT*-Anteile. Sie sind daher intensiver und weisen eine ausgeprägte Schwingungsstruktur auf. Dies ist auf den (im Vergleich zu HC=CH) elektronenärmeren N=N -Substituenten zurückzuführen, welcher sich schon in den um 3 cm^{-1} höheren ν_{CO} -Banden der Neutralverbindungen von $\mathbf{KA-V_2}$ im Vergleich zu $\mathbf{KS-E}$ äußert. Während die besetzten Grenzorbitale der Diphenylethen-verbrückten Systeme kaum Unterschiede zu den Diphenyldiazenen aufweisen, werden die unbesetzten Orbitale durch die Azo-Gruppe stark stabilisiert. Daher weisen die Diphenyldiazen-verbrückten Rutheniumvinyl-Komplexe eine Reduktion im Cyclovoltammogramm auf.

Unterschiede zwischen den beiden Ethen- und Azo-Funktionen bestehen allerdings auch hinsichtlich ihrer Reaktivität. Die Ethenbindung ist weitgehend inert gegenüber Säure-Base Reaktionen. Bei den Diphenyldiazenen hingegen führt die Protonierung des freien Elektronenpaares der Stickstoffatome zu einer Änderung der spektroskopi-

schen Eigenschaften und einer dramatischen Beschleunigung der thermischen (*Z*)/(*E*)-Isomerisierung.

Auffällig ist auch die hohe elektrochemische Reversibilität der hier untersuchten Diphenyldiazene. Obwohl beträchtliche Beiträge der Liganden zur Oxidation von bis zu 53 % beobachtet werden (anhand der *IR-SEC*), werden dennoch auch bei den längeren *IR-SEC*-Messungen kaum Zersetzungsprodukte detektiert. Zusammen mit den ausgeprägten elektrochromen Eigenschaften erlaubt dies den Einsatz derartiger Systeme als Informationsspeicher oder als optisch auslesbare, molekulare Schaltkreise. Hier besticht insbesondere **KA-VA** durch drei Redox-Zustände, deren Absorbanz jeweils an einem Punkt des Spektralbereichs eine hohe Intensität von $\epsilon > 40\,000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ aufweist, während gleichzeitig die Absorbanz der jeweils anderen Redox-Zustände nahe Null liegt.

4. Kommunikation über Rutheniumvinyl-substituierte Tetraphenylethene

4.1. Einleitung

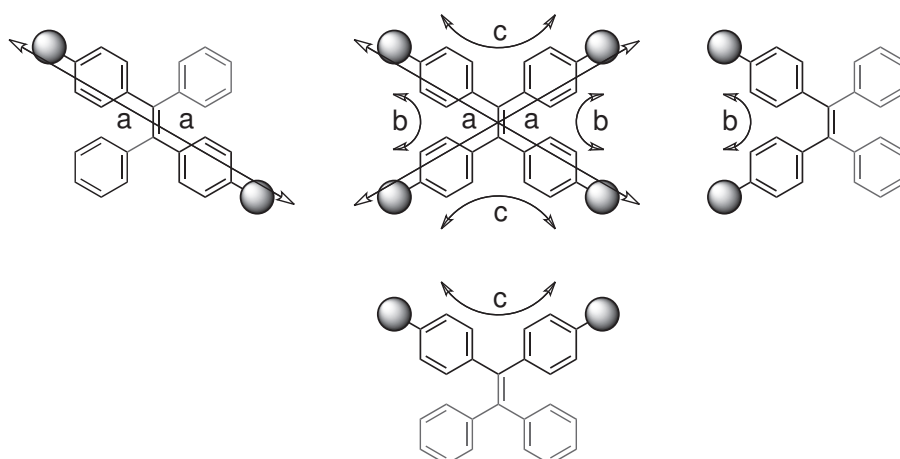
Tetraphenylethene bieten eine Vielzahl an Einsatzmöglichkeiten zum Aufbau funktionaler Moleküle. Sie sind jedoch deutlich weniger ausführlich auf ihre Eignung für molekulare Schalter oder Leiter untersucht als die Verbindungsklassen der Diphenylethene und der Diphenyldiazene in den vorangehenden Kapiteln. Das Hauptaugenmerk der bisherigen Forschung liegt auf ihrer Eignung als Farbstoffe mit langwelligen Absorptionsbanden, der Struktur des angeregten Zustandes und die Manipulation dieser Eigenschaften durch unterschiedliche Substitutionsmuster und Substituenten oder Fixierung im Molekül.^{102,351–357} Die hohe strukturelle Flexibilität vor allem hinsichtlich der Drehung um die C=C–Ph-Bindungsachse führt jedoch zu einer schnellen strahlungslosen Desaktivierung,³⁵⁸ so dass in Lösung keine Emission zu beobachten ist. In jüngerer Zeit führte jedoch das Phänomen der „aggregation induced emission“ (AIE) zu einem sprunghaften Anstieg der Veröffentlichungen zu Tetraphenylethenen, da sie neue Möglichkeiten in der Konstruktion von Solarzellen, von OLEDs („organic light emitting diodes“) oder auch bei der Konstruktion von Sensoren eröffnen. Aufgrund der Rotation der Phenylringe emittieren die Tetraphenylethene zwar nicht in Lösung, sehr wohl jedoch als Feststoffe. Bei vielen anderen, planaren Farbstoffen führt die Aggregation im Feststoff aufgrund von π -Stacking-Wechselwirkungen zu einer Auslöschung der Fluoreszenz, was das genaue Gegenteil des Verhaltens der Tetraphenylethene darstellt.^{358–360} Für den Einsatz in OLEDs oder Solarzellen ist ein Vorliegen der aktiven Spezies in kondensierter Phase oder hohen Konzentrationen jedoch wünschenswert, was den enormen Anstieg des Interesses im Bereich der Tetraphenylethene erklärt.³⁶¹ Der Einsatz in Solarzellen wurde bereits getestet, da die speziellen Redox-Eigenschaften die Entstehung von ladungsseparierten Zuständen fördern.⁵⁰ Weitere Anwendungen finden sie z.B. auch als molekulare Halbleiter³⁶² oder in der Medizin, wo der eng mit den Tetraphenylethenen verwandte Wirkstoff Tamoxifen zur Krebstherapie eingesetzt wird.³⁶³

Trotz der starken Konzentration auf die Spektroskopie sind auch die elektrochemischen Eigenschaften der Tetraphenylethene sehr gut erforscht.^{364–366} Die niedrigen Oxidationspotentiale und das hohe Maß an Reversibilität erlauben eine ausführliche Charakterisierung. Wolf, Fox und Fox untersuchten in einer Arbeit alle sechs Isomere der *para*-Acetyl-substituierten Tetraphenylethene mit elektrochemischen und spektroskopischen Methoden.³⁶⁷ Vergleichbare Studien von Phelps und Bard existieren auch für die Oxidation von Dimethylamino-substituierten Tetraphenylethenen.³⁶⁸ Sie untersuchten alle fünf zweifach, dreifach und vierfach substituierten Derivate mit elektrochemischen Methoden. Auch die Gruppe um Diederich publizierte mehrere Artikel über unterschiedlich substituierte und derivatisierte Tetraethinylethene.^{85,369} Auch die Einflüsse der Fixierung einzelner Phenylringe auf die elektrochemischen Eigenschaften wurden mehrfach untersucht.^{356,370,371} In diesem Zusammenhang stehen auch die Untersuchungen zu Folgereaktionen, welche sowohl bei der Oxidation als auch bei der Reduktion der Tetraphenylethene auftreten können.^{370,372} Aufgrund der hohen Stabilität der oxidierten Formen war es Rathore *et al.* in einer herausragenden Arbeit möglich, die oxidierten Formen chemisch zu erzeugen.¹⁶⁵ Sie konnten jedoch nicht nur die spektroskopischen Eigenschaften einer Serie von Methoxy-substituierten Radikalkationen und Dikationen der Tetraphenylethene, sondern auch ihre Molekülstruktur im Kristall bestimmen. Das Tetrakis(4-(dimethylamino)phenyl)ethen und sein Dikation konnten ebenfalls strukturell charakterisiert werden.³⁷³ Aus diesen Untersuchungen lassen sich wertvolle Informationen über die Änderung der Struktur bei der Oxidation der Tetraphenylethene gewinnen.

Das vierfach Rutheniumvinyl-substituierte Tetraphenylethen **KT-tetra** (Schema 1.5 auf Seite 8), welches im Rahmen einer Diplomarbeit erforscht wurde,³⁷⁴ war der Grundstein für die hier vorgestellten Untersuchungen. Im Zuge der elektrochemischen und spektroelektrochemischen Charakterisierung traten Ungereimtheiten auf, die allein anhand der vierfach substituierten Systeme nicht ausreichend geklärt werden konnten. Es wurden zwei Oxidationswellen beobachtet, welche eine hohe Halbstufenpotentialaufspaltung $\Delta E_{1/2} \approx 500$ mV anstatt der sonst bei Tetraphenylethen-Systemen üblichen $\Delta E_{1/2} < 200$ mV aufweisen. Es trat zusätzlich noch ein weiterer Oxidationsprozess in den Voltammogrammen auf, dessen Ursprung weder auf chemische Zersetzung noch auf Verunreinigung zurückgeführt werden konnte. Die Peakströme waren deutlich geringer als die der eigentlichen Wellen, sie schienen also nicht originär aus elektrochemischen Prozessen der untersuchten Verbindung zu stammen. Des Weiteren konnte mithilfe der Baranski-Methode nachgewiesen werden, dass die beiden Oxidationswellen auf jeweils zwei konsekutive Einelektronenprozesse zurückgehen. Deren Halbstufenpotentialaufspal-

tung muss jeweils ca. 35–50 mV betragen. Das hat eine so hohe Disproportionierungskonstante zur Folge, dass sowohl bei den *UV/Vis/NIR*- als auch bei den *IR-SEC*-Messungen nicht alle Oxidationsstufen eindeutig charakterisierbar waren. Dies betrifft natürlich vor allem die, bezüglich elektronischer Kommunikation über den Brückenliganden interessantesten, Radikalkationen. In einem solchen einfach oxidierten System gibt es mehrere Möglichkeiten, wie die einzelnen Rutheniumvinyl-Einheiten über den Tetraphenylethen-Brückenliganden miteinander in Wechselwirkung treten können. Diederich entwarf für die Tetraethinylethene ein Schema, das die verschiedenen Kopplungspfade in einem solchen System beschreibt:³⁷⁵

Schema 4.1: Mögliche Konjugationspfade in vierfach substituierten Ethenen nach Diederich.³⁷⁵



Gemäß diesem gibt es für ein solches, vierfach substituiertes Ethen drei mögliche Pfade für Kommunikation: *trans*-lineare (Pfad **a**), *cis*-lineare (Pfad **b**), und geminale Kommunikation (Pfad **c**). Das geminale System ist kreuzkonjugiert. Dabei handelt es sich nach der Definition von Phelan und Milton um „eine Verbindung, welche drei ungesättigte Gruppen aufweist, von denen zwei trotz der Konjugation zu einer dritten nicht miteinander konjugiert sind“.³⁷⁶

Zumeist nimmt man an, dass Kreuzkonjugation ineffizient ist. Zur Erklärung wird oft das einfache Modell in Schema 4.2 auf der nächsten Seite eines durchkonjugierten (*E*)-1,2-Diethinylethens und seines kreuzkonjugierten Analogons, dem 1,1'-Diethinylethen, verwendet (Schema 4.2 auf der nächsten Seite). Benachbarte, konjugierte C-Atome werden mit einem Stern versehen.³⁷⁷ Es ist zu erkennen, dass im Falle des kreuzkonjugierten Moleküls die Anbindung an die Sonde zur Untersuchung der Leitfähigkeit

oder der Konjugation (am Alkin) mit zwei gleichartigen, in diesem Fall nicht mit einem Stern gekennzeichneten C-Atomen, stattfindet. Beim durchkonjugierten System erfolgt die Anbindung mit jeweils unterschiedlichen Atomen. Letztere Variante wird als „disjoint“ Kopplung bezeichnet. Erstere findet zwischen gleichen Atomen statt und wird daher „alike“-Kopplung genannt. Diese Unterscheidung entspricht der der Phenylen-Brückenliganden, bei denen die *ortho*- und *para*-disubstituierten Derivate eine disjoint-Kopplung und die *meta*-disubstituierten Derivate eine „alike“-Kopplung aufweisen. Nach Solomon *et al.* lässt sich darlegen, dass die alike-Kopplung über π -Molekülorbitale im Bereich der *HOMO*–*LUMO*-Lücke verboten ist.^{65,377,378} Daher werden auch für die *meta*-Dicyanophenyl-verbrückten Pentaaminruthenium-Komplexe von Richardson und Taube im Gegensatz zu ihren *ortho*- und *para*-Derivaten nur sehr geringfügige Kopplungen erhalten.⁶⁵ Auch für Tetraphenylethene bzw. Tetraphenylethen-artige Verbindungen wurde diese nur geringe Kopplung anhand elektrochemischer Methoden experimentell belegt.^{85,364} Bei dem *meta*-Divinylphenylen-verbrückten Komplex ***m-KPh-V*₂** (Schema 1.5 auf Seite 8) konnte jedoch ein hohes Maß an Kopplung ($\Delta\rho = 0,12$) nachgewiesen werden,⁶¹ so dass es möglich erscheint, dass auch hier, bei den Tetraphenylethenen, die Bedingungen gegeben sind, um „alike“-Kopplung zu erforschen.

Schema 4.2: „Alike“ und „Disjoint“ Konjugation in 1,1'- und (*E*)-1,2-Diethinylethen.



Für ein mit vier, redox-aktiven Einheiten substituiertes Tetraphenylethen kann demzufolge auf der Stufe des Radikalkations eine Kommunikation über alle drei Pfade gleichzeitig möglich sein. Bei ***KT-tetra*** führt dieses komplexe Kopplungsschema in Verbindung mit der geringen Komproportionierungskonstante zu einem höchst komplizierten potentiellen 7-Banden-Muster für die ν_{CO} -Banden des Radikalkations in der *IR-SEC*. Alle vier Redoxzentren sind in Abhängigkeit von der Stärke der Konjugation über den jeweiligen Pfad unterschiedlich. Hinzu kommen die im Regelfall zwei Banden der zweifach oxidierten Spezies, genauso wie die Bande der Neutralverbindung, welche aufgrund der niedrigen Halbstufenpotentialaufspaltung immer zusätzlich beobachtet werden. Weiterhin war zum Zeitpunkt der ersten Untersuchung der Tetraphenylethen-Systeme nicht zweifelsfrei feststellbar, ob bei einem System wie ***KT-tetra***, dessen Redoxorbitale so vollständig über das gesamte Molekül delokalisiert sind, überhaupt von elektronischer

Kommunikation über Brückenliganden die Rede sein kann. Es kann sich auch um Redoxprozesse am organischen Brückenliganden selbst handeln. Tetraphenylethene zeigen ein ausgeprägtes Redoxverhalten mit zwei aufeinander folgenden konsekutiven Oxidationen bzw. Reduktionen.^{165,364,366–368,371,379,380} Die Aufspaltung der Halbstufenpotentiale hängt auch bei rein organischen Verbindungen ohne zusätzliche Redoxzentren von der Art der Substituenten ab. Auch bei **KT-tetra** können die scheinbar durch Kommunikation über einen Brückenliganden erhaltenen Halbstufenpotentialaufspaltungen ganz einfach auf das Tetraphenylethen-Gerüst selbst zurückzuführen sein. Durch Verbesserung des Kenntnisstands über die Rutheniumvinyl-Verbindungen und der Charakterisierung von Systemen, welche große Ähnlichkeiten mit **KT-tetra** aufweisen, kann diese Fragestellung nun besser adressiert werden. Insbesondere die beiden Diphenylethen-Systeme **KS-E** und **KS-cyclo** (Schema 2.2 auf Seite 14) sind exzellente Vergleichsverbindungen, da auch sie ausgedehnte, konjugierte und redox-aktive Brückenliganden aufweisen.

Die Diphenylethene sind jedoch nicht nur aufgrund ihrer Verwandtschaft zu den Tetraphenylethenen interessant. Wie die drei zusätzlichen Verbindungen auf der rechten und linken Seite in Schema 4.1 auf Seite 213 verdeutlichen, sind sie bereits Modellverbindungen für zwei mögliche Pfade der Kommunikation über den Tetraphenylethen-Brückenliganden. Die Frage der Effektivität der beiden Pfade konnte mithilfe von **KS-E** und **KS-cyclo** teilweise beantwortet werden. So scheint der *cis*-lineare Pfad nur halb so effektiv wie der *trans*-lineare Pfad für die Wechselwirkung zwischen zwei Redoxzentren zu sein. Auch der *trans*-lineare Pfad ist nicht stark genug, um eine so starke Wechselwirkung hervorzurufen wie sie ein $\Delta E_{1/2}$ -Wert von 500 mV vermuten lässt. Hier soll nun also der letzte, kreuzkonjugierte Pfad getestet werden. Zusätzlich können die beiden (*Z*)- und (*E*)-disubstituierten Tetraphenylethene einen Einblick ermöglichen, welche Effekte der erhöhte sterische Anspruch durch weitere Phenylsubstitution am Ethen hat. So sollte eine Rotation der Phenylringe Einflüsse auf die spektroskopischen und der elektrochemischen Eigenschaften sowie die Stärke der Kommunikation nach sich ziehen. Des Weiteren muss, um eine Vergleichbarkeit mit den Diphenylethenen herstellen zu können, auch die monosubstituierte Verbindung dargestellt werden. Aus ihr lässt sich vor allem das Maß an Elektronendichte ableiten, welches bei der Oxidation auf den Brückenliganden delokalisiert ist. Um die Serie zu vervollständigen, wird auch die dreifach substituierte Verbindung dargestellt. Sie erlaubt Einblicke in das Verhalten der zwei- bzw. dreifach oxidierten Formen von **KT-tetra**, welche unter Umständen ebenfalls gemischtvalente Systeme sind.

4.2. Synthese und Charakterisierung

4.2.1. Synthese der organischen Ausgangsverbindungen

Zur Darstellung von Tetraphenylethen-Derivaten sind mehrere Synthesestrategien geeignet. Ein Übersichtsartikel von 2007 fasst die Möglichkeiten der Synthesen vierfach substituierter Olefine zusammen.³⁸¹ Für die hier darzustellenden, relativ einfachen Bausteine können typischerweise McMurry-Kupplungen zum Aufbau verwendet werden. Dabei wird ein Benzophenon-Derivat mit niedervalentem Titan umgesetzt. Die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen wurde bereits in Abschnitt 2.2 auf Seite 15 diskutiert. Diese Kupplung verläuft z.B. bei den Diphenylethenen mit einer hohen (*E*)-Selektivität. Im Falle der Tetraphenylethene wird jedoch keine Präferenz für ein Isomer beobachtet. Bei unsymmetrisch 4,4'-substituierten Benzophenon-Derivaten wird daher üblicherweise ein Isomerengemisch erhalten. Die gemischte McMurry-Kupplung mit unterschiedlich substituierten Benzophenon-Derivaten ist zur Synthese von Tetraphenylethenen mit in 1,1'-Position substituierten Aromaten nur in sehr speziellen Fällen sinnvoll.^{149,155}

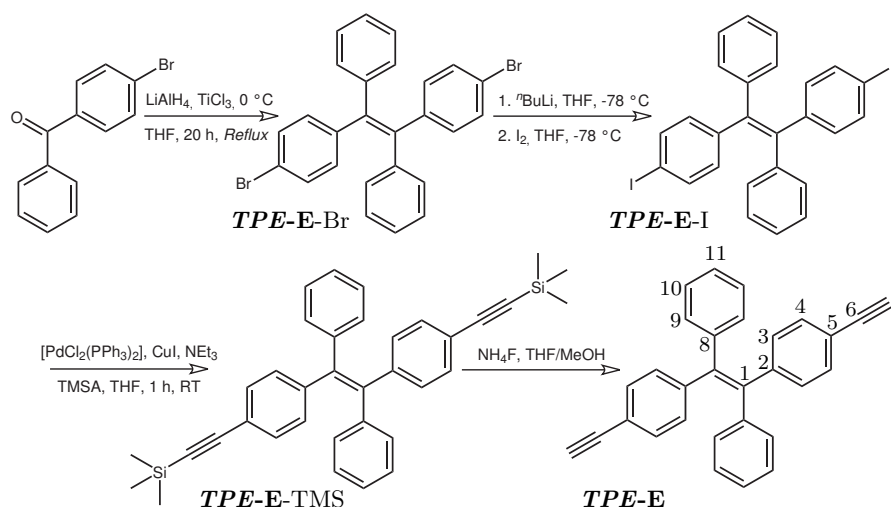
Derartige Derivate können nicht mithilfe der Wittig-Kupplung synthetisiert werden. Der sterische Anspruch scheint diese Kupplungsreaktion zu verhindern. Ihre Synthese ist jedoch mithilfe der Silizium-Variante der Wittig Reaktion, der Peterson-Olefinierung, möglich.³⁸² Dazu wird das durch Umsetzen von Diphenylmethan mit Butyllithium und Trimethylchlorsilan und nochmals Butyllithium dargestellte α -Silylcarbanion mit Benzophenon-Derivaten zum β -Hydroxyalkylsilan umgesetzt. Unter Ausnutzung der hohen Oxophilie des Siliziums kann anschließend Trimethylsilanol bzw. Hexamethyldisiloxan eliminiert werden. Es existiert auch eine Variante der Peterson-Olefinierung, die ohne den Umweg der Trimethylsilyl-Substitution des Diphenylmethans auskommt. Das Diphenylmethyllithium-Derivat wird direkt mit dem Benzophenon-Derivat umgesetzt. Die Eliminierung von Wasser zum Aufbau der Doppelbindung wird dabei säurekatalysiert mithilfe eines Wasserabscheiders vollzogen. Beide Reaktionen weisen aufgrund der Verwendung von Lithiumalkyl-Reagenzien nur eine eingeschränkte Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen auf. Neben Carbonyl-, oder Carboxy-Funktionen sind auch halogenierte Verbindungen, insbesondere brom- oder iodsubstituierte Diphenylethen-Derivate nicht geeignet. So gelingt zwar, mit verringerten Ausbeuten, die Synthese von 1,1'-Bis(4-bromphenyl)-2,2'-diphenylethen oder 1-(4-Bromphenyl)-1,2,2'-triphenylethen, nicht aber die Synthese von dreifach bromierten Derivaten. Auch ist die gezielte Synthese von (*Z*)-disubstituierten Derivaten so nicht möglich.

Das Interesse an pharmakologisch wirksamen, vierfach substituierten Ethenen vom Typ des Tamoxifens führte zur Entwicklung von neuen, gezielten Synthesen.^{383,384} So gelingt es, ausgehend von (*E/Z*)-1,2-Diphenylethen, mithilfe eines Bromierungs-Dehydrobromierungs-Zyklus in Verbindung mit zwei Heck-Reaktionen, (*Z*)-disubstituierte Derivate gezielt herzustellen.³⁸⁵ Diese mehrstufige Reaktion weist jedoch nur eine äußerst geringe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen auf und ist zudem sehr aufwendig. Eine immense Verbesserung brachte die Entwicklung einer Art gemischter Suzuki/Heck-Eintopfsynthese durch Larock *et al.*^{384,386,387} Sie erlaubt die Synthese einer Vielzahl unterschiedlichster Derivate. Zur Darstellung der fünf fehlenden ethinylierten Tetraphenylethen-Derivate war es notwendig, alle drei geschilderten Synthesestrategien einzusetzen.

4.2.1.1. Synthese von **TPE-E**

Keine der oben genannten Darstellungsvarianten erlaubt eine gezielte Darstellung der (*E*)-Verbindung. Mit der katalytischen Variante würde dies zu einer Mischung von 1,1'- und (*E*)-disubstituierter Verbindung führen, während die McMurry-Kupplung ein (*E*)/(*Z*)-Gemisch zur Folge hat. Zur Darstellung von **TPE-E** wurde die McMurry-Kupplung von 4-Brombenzophenon mit niedervalentem Titan verwendet. Die Synthese wurde von Daik *et al.* beschrieben.³⁸⁸ Sie stellt einen idealen Ausgangspunkt dar, da Daik *et al.* nicht nur das Verhältnis der beiden entstandenen Isomere bestimmten, sondern diese auch durch Umkristallisation trennen und in kristalliner Form erhalten konnten, was eine röntgenographische Strukturbestimmung ermöglichte. Die röntgenographisch vermessenen Kristalle wurden anschließend ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Nur dadurch konnten sie die ¹H-NMR-Signale den jeweiligen Isomeren zweifelsfrei zuordnen. Wie in der Prozedur beschrieben, kann durch die Umsetzung von niedervalentem Titanⁱ mit 4-Brombenzophenon eine 47:53 (*Z*)/(*E*)-Mischung des 1,2-Bis(4-bromphenyl)-1',2'-diphenylethens erhalten werden. Die Trennung der Isomeren durch fraktionierte Umkristallisation ist sehr zeitaufwendig und verlustreich, da Tetraphenylethene bisweilen sehr langsam kristallisieren. Es konnten nur 6,1 % (bezogen auf 0,5 Äquivalente von 4-Brombenzophenon) **TPE-E** erhalten werden. Das (*Z*)-Isomer konnte weder mit der in der Literatur angegebenen 3:2 Ethanol:Toluol-Mischung noch mit anderen Mischungen auf mehr als 95 % angereichert werden. Die erhaltene Menge an **TPE-E** war jedoch ausreichend für die weiteren Reaktionen.

ⁱdurch Reduktion von TiCl₃ mit LiAlH₄ in THF

Schema 4.3: Synthese von **TPE-E**.

Alternativ wurde auch versucht, eine Trennung der Isomere bei anderen Derivaten auf schnellerem Wege zu erreichen. Dazu wurden ebenfalls durch McMurry-Kupplung die Derivate (*E/Z*)-1,2-Bis(4-chlorphenyl)-1',2'-diphenylethen und (*E/Z*)-1,2-Bis(4-(trimethylsilylethynyl)phenyl)-1',2'-diphenylethen dargestellt. So konnte bei der Chlorverbindung zwar eine Trennung erreicht werden, Versuche zur Chlor-/Iod-Austausch scheiterten jedoch ebenso wie parallel laufende Versuche der direkten Kupplung der Chlorverbindungen. Bei der Trimethylsilyl-geschützten Verbindung konnte weder eine Begünstigung eines Isomers bei der Reaktion, noch eine chromatographische Trennung oder eine Trennung durch Umkristallisation beobachtet werden.

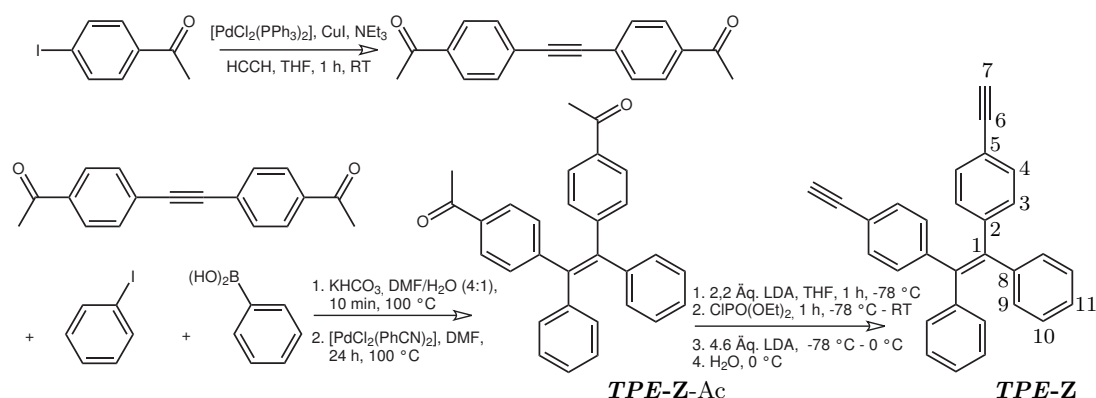
Anstatt der direkten Kupplung der Bromverbindung wurde eine Transhalogenierung mithilfe von *n*-Butyllithium und Iod in THF vorgenommen. Diese verläuft in guten Ausbeuten und führt zu einer deutlich verbesserten Reaktivität bei der anschließenden Sonogashira-Hagihara Reaktion. Diese wurde nach einer von Thorand und Krause beschriebene Variante durchgeführt,¹⁴⁶ welche mäßig Akzeptor-substituierte Bromaromaten mit guten Ausbeuten bereits bei Raumtemperatur kuppelt. Der Einsatz dieser Variante ist notwendig, da die andere, bei den Verbindungen **Z-St-TMS** und **Z-Cyclo-TMS** eingesetzte, PPh₃-freie Variante keinen Umsatz zeigte. Um vom entstandenen Palladiumschwarz vollständig abzutrennen und eine spätere Polymerisation des Alkins beim Entschützen zu vermeiden, wurde auf Kieselgel adsorbiert und dieses im Soxhlet-Extraktor mit Pentan extrahiert. Da alles Edukt vollständig umgesetzt wird, kann auf diese Weise, ohne weitere Reinigung, reines **TPE-E-TMS** als weißer Feststoff in

93 %-Ausbeute erhalten werden. Die Entschüttung erfolgt nach dem Standardverfahren mit Ammoniumfluorid. Eine weitere Soxhlet-Extraktion mit Pentan entfernt zuverlässig alle nicht in Pentan löslichen, farbgebenden Verbindungen. Auch hier kann aufgrund der vollständigen Umsetzung des Edukts auf eine chromatographische Reinigung verzichtet werden, wodurch die Ausbeute des reinen Produkts bei 93 % liegt.

Die Verbindung **TPE-E** ist wie auch **TPE-Z** inzwischen bekannt. Eine Vielzahl der Untersuchungen zum Phänomen der „AIE“ geht von (*E*)/(*Z*)-Gemischen aus.³⁸⁹ Die erste „gezielte“ Synthese der beiden Isomere gelang Wang *et al.* 2012 mithilfe einer Kristallseparation unter dem Mikroskop, in Verbindung mit einer ¹H-NMR-spektroskopischen bzw. röntgenographischen Identifizierung.³⁹⁰ Im Zuge dieser Trennung wurde auch das (*Z*)-Isomer dargestellt.

4.2.1.2. Synthese von **TPE-Z**

Da die Trennung und Anreicherung der (*Z*)-Verbindung bei der Synthese von **TPE-E** nicht zufriedenstellend möglich war, wurde der Versuch einer gezielte Synthese der Verbindung unternommen. Im Zuge eines anderen Projektes war es nötig, eine andere Art des Aufbaus von Tetraphenylethenen zu finden. **TPE-Z** schien dabei ein geeignetes und nützliches Produkt zu sein. Dazu wird ein zweifach substituiertes Alkin in Anwesenheit von einem Palladium-Katalysator in N,N-Dimethylformamid/Wasser-Mischungen gleichzeitig mit einem Aryliodid und einer Arylboronsäure zur Reaktion gebracht.³⁸⁶ Als Base haben sich Carbonate, vor allem Kaliumhydrogencarbonat, bewährt, da es für die als Nebenreaktion auftretende Suzuki-Kupplung von Aryliodid und Boronsäure schlechter geeignet ist. Entscheidend für die Vollständigkeit des Umsatzes sind daher vor allem die stöchiometrischen Verhältnisse der Reaktionsteilnehmer und ihre elektronischen Eigenschaften. Als internes Alkin können sowohl neutrale als auch Akzeptor-substituierte Alkine verwendet werden. Die Arylboronsäure sollte, genauso wie das Aryliodid, nicht zu stark Akzeptor-substituiert sein (-Acetyl, -NO₂). Bromsubstituierte Aromaten sind eher neutral in ihren elektronischen Eigenschaften, daher sollte durch Reaktion von 1,2-Bis(4-bromphenyl)ethin mit Iodbenzol und Phenylboronsäure, ähnlich zu der in Schema 4.4 auf der nächsten Seite dargestellten Weise, das gewünschte Produkt erhältlich sein. Der Unterschied in der Reaktivität zwischen Brom- und Iodaromaten ist allerdings nicht ausreichend, um eine weitere Kupplung und damit eine Vernetzung der Tetraphenylethen-Bausteine zu verhindern. Es wurde eine Produktmischung aus vielen unterschiedlich langen Polymerketten erhalten.

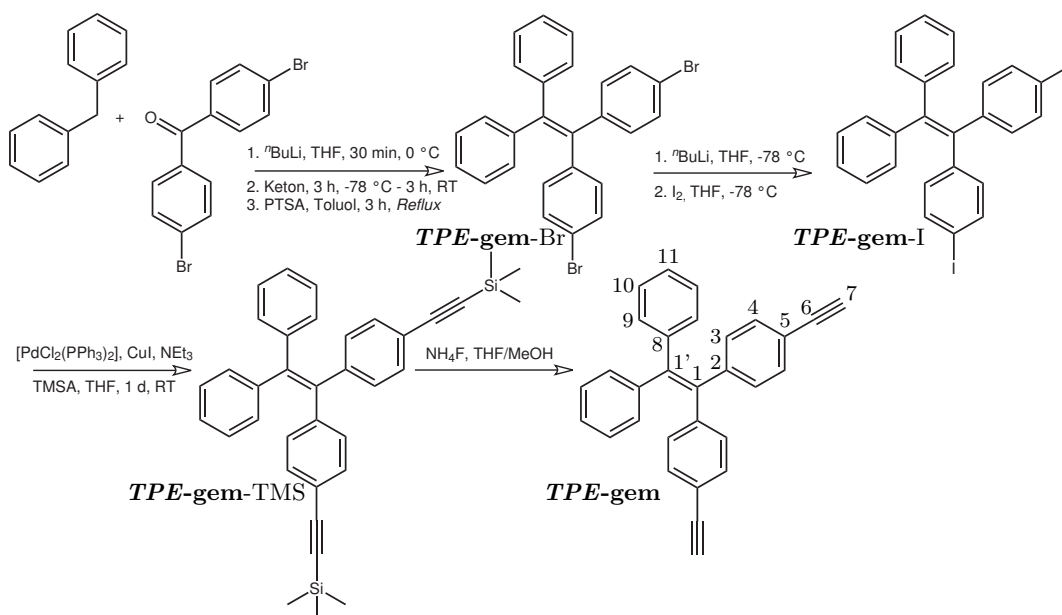
Schema 4.4: Synthese von **TPE-Z**.

Um die Unterschiede der Reaktivität zu erhöhen wurde 1,2-Bis(4-chlorphenyl)ethin verwendet. Dieses wurde unter zweifacher Sonogashira-Kupplung von Acetylgas mit 1-Iod-4-chlorbenzol dargestellt. Die Dreikomponentenkupplung verläuft damit direkt zu dem gewünschten (*Z*)-disubstituierten Tetraphenylethen. Der Interhalogentransfer von Chlor zu Iod gelingt jedoch weder mit Lithiumorganylen noch mit Magnesium. Die Verwendung von Rieke-Magnesium führt zu einer Zersetzung des Tetraphenylethen-Gerüsts.^{391,392}

Eine Synthese über die Sonogashira-Route mit Halogen-substituierten Tetraphenylethenen ist daher nicht möglich. Damit bleiben nur die alternativen Routen wie z.B. die Corey-Fuchs-Reaktion. Hier wurde jedoch eine eher der Horner-Wadsworth-Emmons-Variante der Wittig-Reaktion entsprechende Reaktion von Negishi *et al.* zur Darstellung ethinylierter Verbindungen eingesetzt (im folgenden als Negishi-Reaktion bezeichnet).³⁹³ Diese Methode ist hervorragend geeignet, um z.B. Ethinylferrocen aus Acetylferrocen darzustellen.³⁹⁴ Die Dreikomponentenkupplung sollte am besten funktionieren, wenn der dafür benötigte Acetyl-Akzeptorsubstituent an das Diphenylethin gebunden ist. Daher wurde 1,2-Bis(4-acetylphenyl)ethin durch Einleiten von Acetylgas in eine Lösung von $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, 4-Iodacetophenon und CuI in THF und NEt_3 dargestellt. Nach einer Resublimation beträgt die Ausbeute 43 %. Nach der Dreikomponentenkupplung wird eine Mischung aus Biphenyl und dem gewünschten Produkt erhalten, welches durch eine Chromatographie und eine Umkristallisation aus MeOH und Hexan vollständig aufgereinigt werden kann. Das Produkt wird dann in 69 % Ausbeute erhalten. Die Negishi-Reaktion verläuft ebenfalls mit relativ guten Ausbeuten von 64 %, so dass nach einer Chromatographie das isomerenreine Produkt als gelber Feststoff erhalten wird.

4.2.1.3. Synthese von *TPE-gem*

Die Synthese von *TPE-gem* erfolgt ausgehend von 1,1'-Bis(4-bromphenyl)-2,2'-diphenylethen, welches von Mills *et al.* über eine Peterson-Olefinierung dargestellt wurde.³⁹⁵ Hier wurde jedoch die Variation von Banerjee *et al.* verwendet, nach welcher bisher nur das *TPE-mono* bekannt ist.³⁵³ Nach der Eliminierung im Wasserabscheider werden 44 % des Produkts als farbloses Pulver erhalten. Diese Ausbeute ist etwas höher als bei Mills *et al.* Die Konkurrenzreaktion, die Lithiierung des Aromaten, verhindert eine höhere Ausbeute.

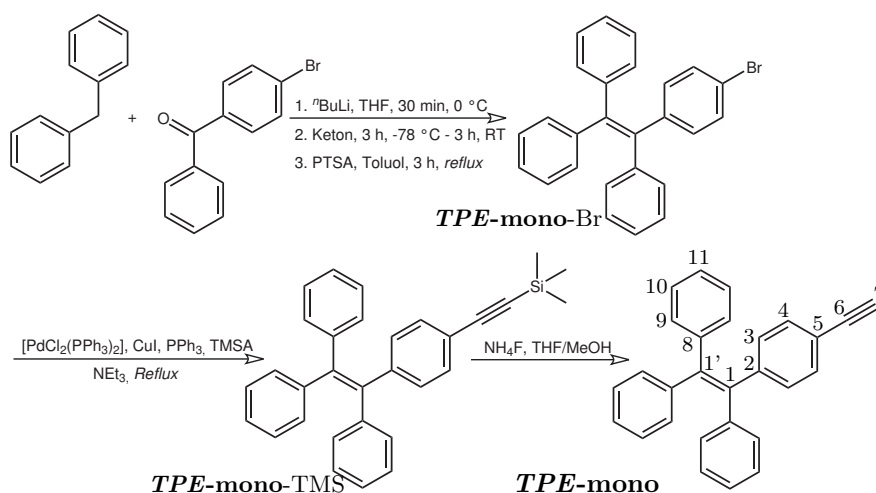
Schema 4.5: Synthese von *TPE-gem*.

Die weitere Umsetzung erfolgt analog zu den anderen Verbindungen über die Transhalogenierung und die Sonogashira-Kupplung mit anschließender Entschützung mit NH_4F in guten Ausbeuten von 96 %, 84 % und 83 %. Zur Kupplung ist die PPh_3 -freie Kupplung nach der Methode A von Thorand und Krause ausreichend,¹⁴⁶ die Umsetzung zum Produkt ist quantitativ. Allerdings ist eine höhere Reaktionszeit nötig um die Umsetzung zu vervollständigen. Die Reinigung von entstandenem Palladiumschwarz wird wiederum mithilfe einer Extraktion des auf Kieselgel adsorbierten Produkts mit Pentan vorgenommen. Diese Methode bietet den Vorteil, dass die Reste von Palladiumschwarz, welche üblicherweise bei Laufmitteln mit Beimengungen von Ethylacetat, Et_2O oder CH_2Cl_2 mit eluiert werden, vollständig abgetrennt werden können. Eine Polymerisation, wie sie

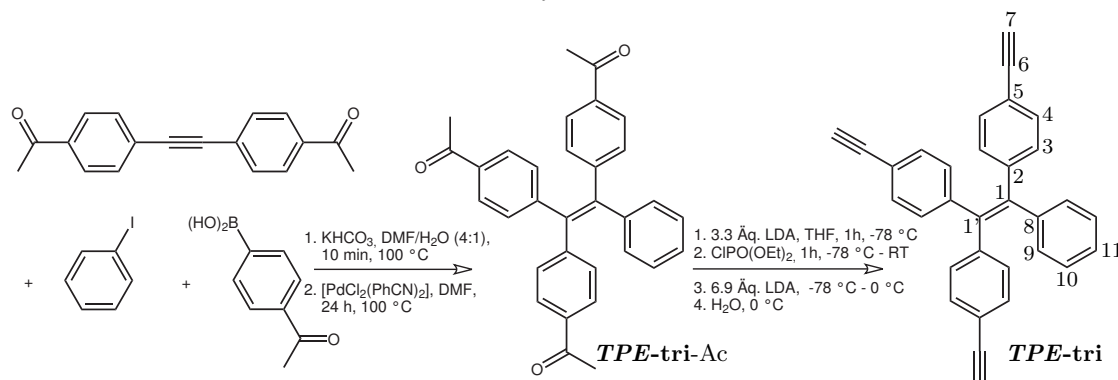
bei der Darstellung von **TPE-tetra** nach der anschließenden Entschützung beobachtet wurde,³⁷⁴ wird dadurch verhindert. Gleichzeitig werden Verluste bei der Chromatographie vermieden, welche aufgrund der schlechten Löslichkeit von Tetraphenylethen-Derivaten in reinem Hexan oder Pentan auftreten. Das 1,1'-Bis(4-ethinylphenyl)-2,2'-diphenylethen **TPE-gem** wird in Form eines farblosen Produkts erhalten, welches wie die anderen organischen Tetraphenylethene an Luft lagerbar ist.

4.2.1.4. Synthese von **TPE-mono**

Schema 4.6: Synthese von **TPE-mono**.



Das einfach ethinylierte Derivat **TPE-mono** wird auf dem gleichen Weg, ausgehend von nach der Methode von Banerjee *et al.* dargestelltem 1-(4-Bromphenyl)-1',2,2'-triphenylethen, synthetisiert.³⁵³ Eine ganz ähnliche Synthese wurde von Zhao *et al.* durchgeführt.³⁹⁶ Auch andere Darstellungsmethoden sind inzwischen bekannt.^{354,397} Als Methode zum Aufbau der zentralen Doppelbindung des Tetraphenylethen-Gerüsts wird immer die Variante der Peterson-Olefinierung verwendet. Anders als bei Zhao *et al.* wurde hier nicht der Weg der Transhalogenierung zum Iod-Derivat gewählt. Die Kupplung kann auf der Stufe der Brom-Verbindung durchgeführt werden. Um die Umsetzung zu vervollständigen muss jedoch eine verlängerte Reaktionszeit von fünf Tagen und ein höherer Überschuss an TMSA eingesetzt werden. Die Ausbeute ist daher etwas niedriger (51 %). Die Entschützung mit NH_4F in MeOH und THF hingegen gelingt in guten Ausbeuten. **TPE-mono** wird als farbloses Produkt erhalten.

4.2.1.5. Synthese von *TPE-tri*Schema 4.7: Synthese von *TPE-tri*.

Die gezielte Synthese von *TPE-tri* ist aufgrund der Reaktivitäts-, bzw. Selektivitätsprobleme nach den anderen Methoden wie der McMurry-Kupplung oder der Peterson-Olefinierung nicht möglich. Bei Letzterer würde längeres 30-minütiges Rühren von 1-(4-Bromphenyl)-1'-phenylmethan mit *n*-Butyllithium bei Raumtemperatur unweigerlich zum Metall-Halogen-Austausch führen. Bei tiefer Temperatur wäre der Austausch gegenüber der Protonierung sogar noch begünstigt. Die McMurry-Kupplung würde aufgrund der statistischen Wahrscheinlichkeiten zu maximal 25 % des Produkts führen. Die Methode von Larock *et al.* ermöglicht nun eine gezielte Synthese dieses Derivats. Die Dreikomponentenkupplung stellt jedoch Anforderungen an die eingesetzten Edukte, so dass die Kupplung von 1,2-Bis(4-acetylphenyl)ethin mit 4-Iodacetophenon und Phenylboronsäure zum Großteil zu 1-Phenyl-4-acetylbenzol, dem Produkt der Suzuki-Kupplung, führt. Nur durch Veränderung der Substrate, also durch die Verwendung von 1-Acetylphenyl-4-boronsäure und Iodobenzol, kann das 1,1',2-Tris(4-acetylphenyl)-2-phenylethen (*TPE-tri*) in 94 % Ausbeute erhalten werden. Das Produkt, wie auch alle anderen fünf acetylierten Derivate, wurde von Wolf, Fox und Fox über eine Friedel-Crafts-Acylierung mit unterstöchiometrischer Menge an Acetylchlorid und anschließender chromatographischer Aufreinigung bereits synthetisiert.³⁶⁷ Die Reinigung vom ebenfalls entstehenden Suzuki-Produkt (im Überschuss), erfolgt mithilfe einer Chromatographie. Die Umsetzung zum dreifach substituierten Alkin mithilfe des Diethylchlorphosphats erbringt nur eine Ausbeute von 36 %. Die Negishi-Reaktion liefert generell keine hohen Ausbeuten. Schon die Reaktion am zweifach acetylierten Derivat *TPE-Z* gelingt nur in 64 % Ausbeute. Die geringe Ausbeute ist den Nebenreaktionen geschuldet und ist daher zufriedenstellend. Es wird ein gelbes kristallines Produkt erhalten dessen

^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten mit zweidimensionaler *HMBC*- und *HSQC*-Spektroskopie vollständig zugeordnet werden können.

4.2.1.6. NMR-spektroskopische Charakterisierung

Die Daten der ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Messungen sind in Tab. 4.1 auf der nächsten Seite und Tab. 4.2 auf Seite 226 zusammengefasst. Zum Vergleich der Einflüsse sind auch die ^1H -NMR-Daten der bekannten Bromverbindungen mit aufgenommen. Die Zuordnung der Signale wurde nur für die Alkin-substituierten Verbindungen mithilfe zweidimensionaler *HSQC*- und *HMBC*-Spektroskopie vorgenommen. Dadurch gelingt auch für die relativ komplexen, asymmetrischen, einfach und dreifach substituierten Verbindungen eine vollständige Zuordnung der Signale. Die Zuordnung der Signalsätze zu den jeweils drei chemisch unterschiedlichen Phenylringen ist jedoch nicht möglich.

Die ^1H -NMR-Spektren der bereits bekannten Verbindungen stimmen gut mit den Literaturdaten überein (vgl. dazu auch 6). Auch die anderen Verbindungen zeigen die üblichen Trends. Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der H_3 und H_4 -Protonen folgen dem üblichen Verhalten. Bei den brom- und iods substituierten Verbindungen nimmt die Differenz der chemischen Verschiebungen dieser Protonen zu, da die H_4 -Protonen üblicherweise tieffeldverschoben auftreten, während die H_3 -Protonen durch die Halogensubstitution eine Hochfeldverschiebung erfahren. Bei den Trimethylsilylethynyl-derivatisierten Verbindungen ist dieser Effekt am geringsten. Sie weisen zusätzlich die Signale der Methylgruppen bei 0,22–0,23 ppm auf. Die Vollständigkeit der Entschüttung kann durch das Fehlen dieses Signals und das Auftreten der Ethynylprotonen belegt werden. Diese treten im Falle arylsubstituierter Alkine typischerweise im Bereich von 3,0–3,1 ppm in Resonanz. Systematische Einflüsse der Doppelbindungsgeometrie sind nicht auszumachen. Die Signale des zweifach substituierten (*E*)-Isomers und des kreuzkonjugierten Derivats treten unabhängig vom Substituenten bei nahezu gleichen Verschiebungen in Resonanz. Deutlichere Unterschiede werden zwischen den (*Z*)- und (*E*)-Isomeren beobachtet, was ihre Identifizierung erlaubt. Die Zuordnung von Daik *et al.* kann bestätigt werden,³⁸⁸ da bei der direkten Synthese des (*Z*)-Isomers (hier ist keine Möglichkeit zur Bildung der (*E*)-Form gegeben) das andere ethinylierte Isomer erhalten wird, als nach der Trennung mithilfe der fraktionierten Kristallisation der Brom-Verbindung.

Die Strukturen der neu dargestellten Tetraphenylethene können mithilfe der ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen belegt werden. Für die asymmetrischen einfach und

Tabelle 4.1.: ^1H -NMR-Daten der Tetraphenylethene; *: ($H_{10,11,3/4}$).

	Aromatisch				
	$H_{3/4}$		$H_{10,11}$	H_9	CCH/Ac/TMS
	δ	δ (M, $^3J_{\text{H-H}}$)	δ (M)	δ (M)	δ (M)
<i>TPE-mono</i>-Br	7,22	6,89 (dm, 8,5)	7,07-7,15 (m)	6,99-7,05 (m)	
<i>TPE-mono</i>-I	7,41	6,76 (dm, 8,5)	7,06-7,15 (m)	6,98-7,04 (m)	
<i>TPE-mono</i>-TMS	7,21	6,96 (dm, 8,5)	7,08-7,12 (m)	6,99-7,05 (m)	0,23 (s)
<i>TPE-mono</i>	7,24	7,00 (dm, 8,5)	7,10-7,14 (m)	7,02-7,05 (m)	3,04 (s)
<i>TPE-E</i>-Br	7,22	6,87 (dm, 8,6)	7,12-7,16 (m)	6,98-7,03 (m)	
<i>TPE-E</i>-I	7,42	6,74 (dm, 8,5)	7,11-7,15 (m)	6,98-7,02 (m)	
<i>TPE-E</i>-TMS	7,20	6,94 (dm, 8,4)	7,09-7,13 (m)	6,96-7,01 (m)	0,22 (s)
<i>TPE-E</i>	7,23	6,97 (dm, 8,5)	7,11-7,14 (m)	6,99-7,01 (m)	3,04 (s)
<i>TPE-Z</i>-Br	7,27	6,90 (dm, 8,5)	7,10-7,14 (m)	6,98-7,01 (m)	
<i>TPE-Z</i>-Cl		6,97 (dm, 8,7)	7,09-7,14 (m)*	6,99-7,02 (m)	
<i>TPE-Z</i>-Ac	7,71	(dm, 8,4)	7,11-7,14 (m)*	6,98-7,01 (m)	2,54 (s)
<i>TPE-Z</i>	7,25	6,98 (dm, 8,5)	7,10-7,12 (m)	6,99-7,01 (m)	3,04 (s)
<i>TPE-gem</i>-Br	7,23	6,87 (dm, 8,5)	7,11-7,16 (m)	6,97-7,03 (m)	
<i>TPE-gem</i>-I	7,42	6,74 (dm, 8,5)	7,11-7,15 (m)	6,98-7,02 (m)	
<i>TPE-gem</i>-TMS	7,20	6,92 (dm, 8,5)	7,08-7,12 (m)	6,97-7,03 (m)	0,22 (s)
<i>TPE-gem</i>	7,24	6,96 (dm, 8,5)	7,11-7,13 (m)	6,99-7,02 (m)	3,04 (s)
<i>TPE-tri</i>-Ac		7,69-7,74 (m)	7,07-7,17 (m)*	6,96-7,01 (m)	2,54 (s)
					2,53 (s)
					2,53 (s)
<i>TPE-tri</i>	7,27	6,99 (dm, 8,5)	7,14-7,16 (m)	7,01-7,03 (m)	3,12 (s)
	7,26	6,99 (dm, 8,5)			3,12 (s)
	7,24	6,98 (dm, 8,5)			3,11 (s)

dreifach substituierten Verbindungen werden separate Signale für alle 24 Arenkohlenstoffatome beobachtet, die mithilfe der 2D-Spektroskopie zugeordnet werden können. Die zusätzlichen Kohlenstoffatome der Alkinderivate werden bei ca. 77 ppm und 84 ppm beobachtet. Die Trimethylsilyl-geschützten Alkine weisen neben den etwas stärker entschirmten Alkin-C-Atomen bei ca. 94 ppm und 105 ppm noch die Methylgruppen bei $-0,1$ ppm auf. Bei allen unsymmetrischen Verbindungen lassen sich die beiden quartären C-Atome der zentralen Ethenfunktion zuordnen. Dies erlaubt eine Unterscheidung der ansonsten nur wenig unterschiedlichen Verbindungen ***TPE-E*** und ***TPE-gem***. Die Reinheit der Verbindungen ist, soweit die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung deren Bestimmung zulässt, sehr hoch. Das Spektrum von ***TPE-Z*** weist zum Beispiel keine Verunreinigungen durch ***TPE-E*** auf. In ***TPE-E*** können jedoch Spuren des (*Z*)-Isomers beobachtet werden, da die Trennung durch fraktionierte Kristallisation nicht vollständig

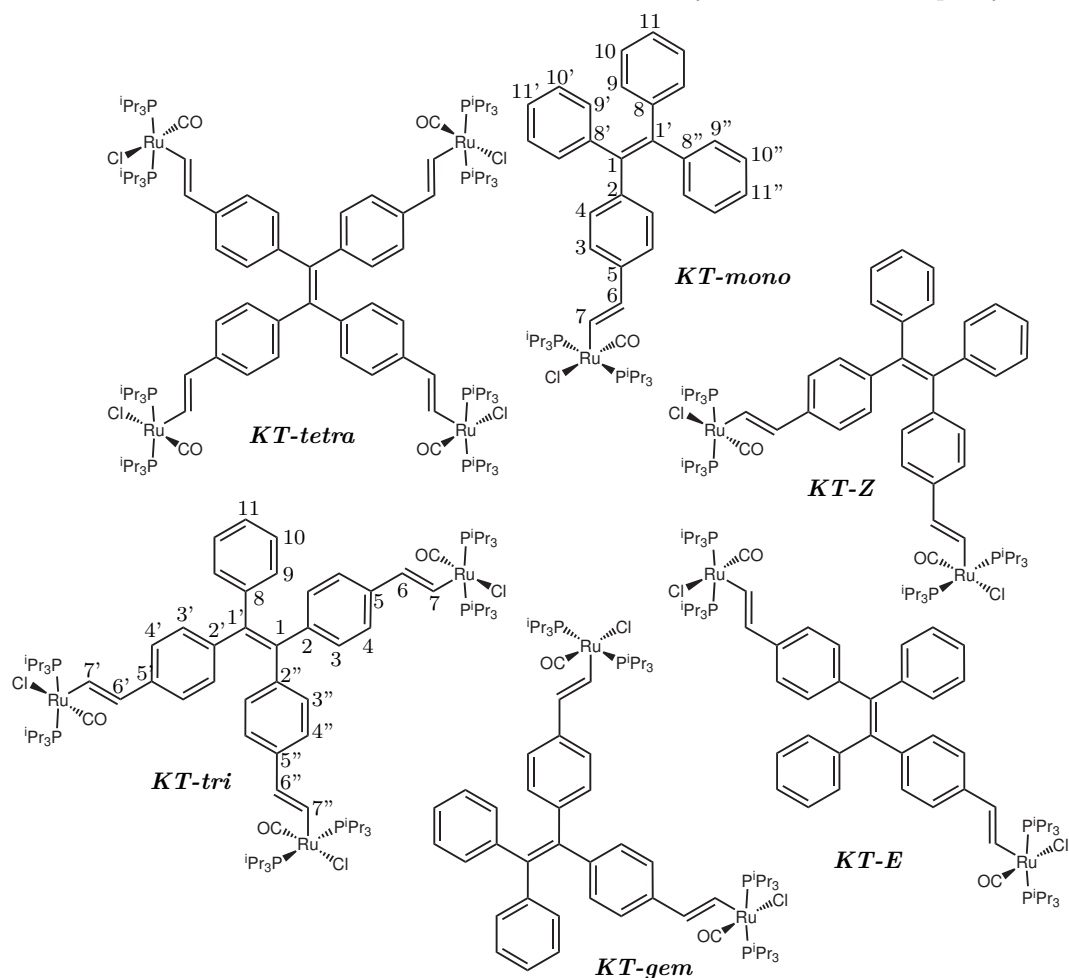
Tabelle 4.2.: ^{13}C -NMR-Daten der Tetraphenylethene; die Zuordnung bei *TPE-mono*, *TPE-E*, *TPE-gem*, *TPE-Z* und *TPE-tri* ist durch *HMB*C- und *HSQC*-Messungen gestützt.

	Ethen			Tetraphenylethen-Gerüst							Alkin/Ac/Si(CH ₃) ₃	
	<i>C</i> ₂	<i>C</i> ₈	<i>C</i> ₁	<i>C</i> _{1'}	<i>C</i> ₄	<i>C</i> ₃	<i>C</i> ₉	<i>C</i> ₁₀	<i>C</i> ₁₁	<i>C</i> ₅	<i>C</i> ₆	<i>C</i> ₇
<i>TPE-mono-I</i>	143,5	143,4 143,4	141,7	139,8	136,9	133,3	131,4 131,3	128,0 127,9	126,8 126,7	92,2		
<i>TPE-mono-TMS</i>	144,2	143,3 143,4	141,7	140,2	(131,3, 131,3, 131,3)	131,3	127,7 131,3	127,8 127,6	126,6 126,6	120,8	105,3	94,3 0,0
<i>TPE-mono</i>	144,5	143,4 143,3 143,3	140,1	141,8	(131,5, 131,3, 131,3)	131,3	127,8 131,3 131,3	127,8 127,8 127,7	126,7 126,6 126,6	119,9	83,8	77,2
<i>TPE-E-I</i>	(143,0, 142,7, 140,3)				136,8	(133,1, 131,2)	128,0	128,0	128,0	92,4		
<i>TPE-E-TMS</i>	(143,9, 142,9, 140,9)				(131,3, 131,3, 131,2)	127,9	127,9	127,9	127,9	121,0	105,1	94,4 -0,1
<i>TPE-E</i>	144,2	142,9	140,9		131,5	131,2	131,3	127,9	126,9	120,1	83,7	77,3
<i>TPE-Z</i>	144,1	142,9	140,9		131,6	131,2	131,3	127,8	126,8	120,2	83,6	77,5
<i>TPE-gem-I</i>	(143,0, 142,8)	(142,3, 138,5)			136,9	(131,2, 131,1)	127,9	126,9	126,9	92,4		
<i>TPE-gem-TMS</i>	143,8	143,1	139,4	142,3	(131,4, 131,2, 131,2)	127,8	126,8	127,8	126,8	121,0	105,1	94,5 -0,1
<i>TPE-gem</i>	144,0	143,0	139,3	142,6	131,6	131,3	131,2	127,9	126,9	120,1	83,7	77,4
<i>TPE-tri</i>	144,0 144,0 143,8	142,8	140,3	142,0	131,8 131,7 131,7	131,4 131,4 131,4	131,3	128,1	127,3	120,6 120,6 120,5	83,5 83,5 83,5	77,7 77,7 77,7

ist. Die ^{13}C -NMR-Spektren der beiden Verbindungen unterscheiden sich nur geringfügig, nur in der direkten Überlagerung sind Unterschiede erkennbar.

4.2.2. Synthese der Rutheniumvinyl-substituierten Tetraphenylethene.

Schema 4.8: In dieser Arbeit untersuchte Rutheniumvinyl-substituierte Tetraphenylethene.



Die Synthese der Komplexe erfolgt durch Hydorruthenierung der jeweiligen Alkin-derivate mit $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ in CH_2Cl_2 . Um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten, wird bei den mehrkernigen Derivaten eine verdünnte Lösung des jeweiligen Alkins in CH_2Cl_2 zu einer Lösung von $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ in ca. 5 mL CH_2Cl_2 getropft. Die Zugabe erfolgt langsam, so dass bei Beendigung der Zugabe ein geringer Überschuss des Alkins vorliegt. Dadurch wird erreicht, dass aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit arylsubstituierter Alkine gegenüber $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (vgl. dazu

Lit.:⁹⁾ immer ein Überschuss an $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ in Lösung vorliegt. Auf diese Weise enthält die Lösung nach Beendigung der Zugabe nur den gewünschten Komplex und das z.B. in MeOH und Hexan in ausreichenden Mengen lösliche Alkin. Nach dem Einengen der Lösung und Abtrennung von unreaktiertem Liganden durch Übersichten und Ausfällen des Komplexes mit MeOH bleibt der reine Komplex zurück. Es werden keine Mischverbindungen durch Insertion des $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ in nur einige der insgesamt vorhandenen $\text{HC}\equiv\text{C}$ -Einheiten erhalten. Bei den beiden Verbindungen **KT-E** und **KT-mono** konnten durch Übersichten innerhalb von wenigen Tagen Kristalle erhalten werden, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren.

Alle erhaltenen Verbindungen können mithilfe spektroskopischer Methoden identifiziert werden (*vide infra*). Sie zeigen die typische rote Farbe der Vinylkomplexe und sind über Wochen an Luft ohne nennenswerte Zersetzung lagerbar. Die Löslichkeit in chlorierten und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie in zyklischen Ethern wie THF ist ausgezeichnet. In stark polaren Lösungsmitteln wie Wasser oder MeOH sowie in aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind sie nahezu unlöslich. Anders als bei den organischen Tetraphenylethenen ist weder in Lösung noch im Feststoff eine Fluoreszenz zu beobachten.

4.2.2.1. NMR-spektroskopische Charakterisierung

Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Messungen wurden in CD_2Cl_2 durchgeführt. Die Vinylkomplexe zeigen in den ^1H -NMR-Spektren, genau wie die organischen Tetraphenylethene, die typischen Dubletts von Multipletts eines $AA'BB'$ -Spinsystems. Außer bei **KT-tri** können die Signale der Vinyl-substituierten Phenylringe vollständig und eindeutig zugeordnet werden. Wie bei den organischen Derivaten werden nur sehr geringe elektronische Einflüsse durch die Doppelbindungsgeometrie beobachtet. Es kann jedoch ein Trend festgestellt werden, demgemäß ein Phenylring in (*E*)-Stellung zu einer chemischen Verschiebung von 6,81 ppm des H_3 -Protons führt. Ein Rutheniumstyryl-Substituent in (*E*)-Stellung führt zu einer etwas stärkeren Abschirmung und zu einer chemischen Verschiebung von 6,77 ppm. Dies bestätigt sich auch für **KT-tri**. Nur ein Phenylring hat eine etwas höhere chemische Verschiebung und muss daher (*E*) zum einzigen unsubstituierten Phenylring stehen. Bei den H_4 -Protonen sind diese Trends ebenso wie bei den β -Vinylprotonen nicht eindeutig. Die Verschiebung der α -Vinylprotonen zeigt eine Abhängigkeit von der Anzahl der Substituenten. Je mehr Rutheniumvinyl-Substituenten das Tetraphenylethen trägt, desto niedriger ist die chemische Verschiebung

dieser Protonen. Der elektronische Einfluss des Substituenten ist jedoch unabhängig von der Geometrie der Doppelbindung.

Tabelle 4.3.: ^1H -NMR-Daten der Rutheniumvinyl-substituierten Tetraphenylethene; δ in ppm; Kopplungskonstante J in Hz;

	Vinyl- H_α	Vinyl- H_β	H_3	H_4
	δ (M, $^3J_{\text{H-P}}$)	δ (M, $^3J_{\text{H-H}}$, $^4J_{\text{H-P}}$)	δ	δ (M, $^3J_{\text{H-H}}$)
<i>KT-mono</i>	8,52 (dt, 1,2)	5,92 (dt, 13,4, 2,2)	6,81	6,76 (dm, 8,2)
<i>KT-E</i>	8,48 (dt, 1,1)	5,90 (dt, 13,3, 2,1)	6,77	6,73 (dm, 8,5)
<i>KT-Z</i>	8,48 (dt, 1,1)	5,92 (dt, 13,4, 2,1)	6,81	6,74 (dm, 8,4)
<i>KT-gem</i>	8,48 (dt, 1,1)	5,91 (dt, 13,4, 2,2)	6,81	6,74 (dm, 8,3)
<i>KT-tri</i>	8,46 (dt, 1,1)	5,92 (dt, 13,3, 2,1)	6,82	6,74 (dm, 8,5)
	8,45 (dt, 1,1)	5,91 (dt, 13,3, 2,1)	6,78	6,72 (dm, 8,5)
	8,44 (dt, 1,1)	5,88 (dt, 13,3, 2,1)	6,76	6,71 (dm, 8,5)

Die Vinylprotonen sind durch die Kopplungen untereinander und zu den P-Atomen der Phosphane in ein Dublett von Triplets aufgespalten. Die Kopplung der vinyllischen Protonen von ca. 13,4 ppm bestätigt die (*E*)-Konfiguration von Rutheniumatom und Phenylsubstituent. Die $^4J_{\text{H-P}}$ -Kopplung der H_β -Protonen zu den Phosphoratomen ist größer als die $^3J_{\text{H-P}}$ -Kopplung der H_α -Protonen, was für Heteroatom-Kopplungen üblich ist. Ebenso wie die Vinylprotonen sind auch die C_α -, die C_β - und die CO-Kohlenstoffe in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie durch Kopplungen zu Phosphoranatomen in Triplets aufgespalten. Die $^3J_{\text{H-P}}$ -Kopplung ist dabei größer als 10 Hz. Auch das C_5 koppelt zum Phosphoratom, die Kopplungskonstanten zu Kohlenstoffatomen nehmen monoton mit dem Abstand ab. Die Strukturen der Verbindungen können durch diese Kopplungskonstanten gut belegt werden. Es werden keine Signale von Alkin-Spezies im ^{13}C -NMR beobachtet. Die vinyllischen Protonen und die Kopplungen im *HMBC*-Spektrum auch zu den Phenyl-C-Atomen belegen die vollständige Umsetzung aller $\text{C}\equiv\text{CH}$ - in $\text{CH}=\text{CH}$ -Ru-Einheiten.

Auch die weiteren Signale können identifiziert werden. Die Signale des P^iPr_3 -Liganden zeigen typischerweise zwei Signale von zwei diastereotopen Methylgruppen. Die Methin-C-Atome werden durch zwei identische Kopplungen von ca. 10 Hz zu den beiden unterschiedlichen Phosphoratomen in ein virtuelles Triplett aufgespalten. Im Tetraphenylethen-Gerüst lassen sich keine Trends herausarbeiten. Wieder weisen alle unsymmetrischen Komplexverbindungen zwei quartäre Ethen-C-Atome auf, welche eindeutig zugeordnet werden können. Die geringen Unterschiede der chemischen Verschiebung von maximal 1,4 ppm (bei ***KT-gem***) für die beiden unterschiedlichen Ethen-C-Atome bestätigen

4. Kommunikation über Rutheniumvinyl-substituierte Tetraphenylethene

Tabelle 4.4.: ^{13}C -NMR- und ^{31}P -NMR-Daten der Rutheniumvinyl-substituierten Tetraphenylethene; a : Triplet; b : Virtuelles Triplet; δ in ppm; Kopplungskonstante J in Hz.

				P(CH(CH ₃) ₂) ₃		^{31}P -NMR
	CO	Vinyl- C_α	Vinyl- C_β	CH	CH ₃	
	δ ($^2J_{\text{C-P}}$) a	δ ($^2J_{\text{C-P}}$) a	δ ($^3J_{\text{C-P}}$) a	δ ($J_{\text{C-P}}$) b	δ	δ
<i>KT-mono</i>	203,3 (13,1)	152,1 (10,9)	134,4 (3,5)	24,9 (9,9)	20,1 19,9	38,7
<i>KT-E</i>	203,3 (13,2)	151,7 (10,8)	134,4 (3,4)	24,8 (9,8)	20,1 19,9	38,7
<i>KT-Z</i>	203,4 (13,1)	151,6 (10,8)	134,6 (3,8)	24,9 (9,9)	20,1 19,9	38,6
<i>KT-gem</i>	203,3 (12,8)	151,7 (10,8)	134,5 (3,2)	24,8 (9,8)	20,1 19,9	38,6
<i>KT-tri</i>	203,4 (12,7)	151,3 (10,8)	134,7 (3,0)	24,7–24,96	20,2 19,9	38,63 (1P)
	203,4 (13,1)	151,2 (10,8)	134,7 (2,9)		20,2 19,9	38,57 (2P)
	203,4 (13,0)	151,2 (10,7)	134,5 (3,5)		20,1 19,9	

den geringen Einfluss der Rutheniumvinyl-Substituenten auf die Elektronendichte im Brückenliganden. Alle Spektren der Komplexe sind in guter Übereinstimmung mit denen bereits publizierter Rutheniumvinyl-Komplexe.^{2,6,8} Die Verbindungen weisen eine hohe Reinheit auf. Auch bei ***KT-E*** sind aufgrund der Reinigung mithilfe einer weiteren Kristallisation keine Verunreinigungen mit ***KT-Z*** mehr detektierbar.

Tabelle 4.5.: ^{13}C -NMR-Daten der Rutheniumvinyl-substituierten Tetraphenylethene; δ in ppm; Kopplungskonstante J in Hz.

	Vinylphenyl C-Atome					Phenyl C-Atome			
	C_5	C_4	C_3	C_2	$C_{1/1'}$	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}
	δ (M, $^4J_{\text{C-P}}$)	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ
<i>KT-mono</i>	137,5 (t, 2,1)	123,4	131,5	139,3	141,7	144,5	131,6	127,9	126,6
					140,5	144,5	131,6	127,9	126,5
						144,5	131,5	127,9	126,5
<i>KT-E</i>	137,3 (t, 2,0)	123,3	131,6	139,7	140,8	144,8	131,6	127,8	126,3
<i>KT-Z</i>	137,4 (t, 2,1)	123,4	131,4	139,5	140,5	145,1	131,7	127,8	126,3
<i>KT-gem</i>	137,4 (t, 1,9)	123,3	131,6	139,7	142,0	144,9	131,6	127,8	126,2
					139,6				
<i>KT-tri</i>	137,3 (t, 2,1)	123,4	131,7	140,4	140,8	145,4	131,8	127,7	126,0
	137,2 (t, 2,1)	123,4	131,5	139,9	139,7				
	137,1 (t, 2,1)	123,2	131,5	139,9					

4.2.3. Spektroskopische Untersuchung

4.2.3.1. IR-spektroskopische Charakterisierung

Die IR/ATR-Spektren fester Proben der jeweils fünf Ethinyl- und der Rutheniumvinyl-substituierten Verbindungen zeigen große Übereinstimmungen. Zwischen den verschiedenen ethinylsubstituierten Verbindungen sind kaum Unterschiede zu erkennen. Es werden vor allem zwei Banden beobachtet, die direkt auf das Alkin zurückzuführen sind, die ν_{C-H} -Schwingung bei $3270\text{--}3280\text{ cm}^{-1}$ und die $\nu_{C\equiv C}$ -Streckschwingung bei ca. 2100 cm^{-1} . Systematische Einflüsse durch die Anzahl der Substituenten oder das Substitutionsmuster auf die Energie der Schwingungen sind nicht zu erkennen. Die natürliche Linienverbreiterung verhindert auch, dass für **TPE-tri** drei unterschiedliche Banden für diese beiden Schwingungen beobachtet werden. Hat die Doppelbindungsgeometrie prägenden Einfluss auf die elektronische Struktur des Moleküls, müsste insbesondere die Energie der $\nu_{C\equiv C}$ -Schwingung davon abhängen, ob in geminaler oder in (*E*)-Stellung ein Phenyl- oder ein Ethinylphenyl-Substituent gebunden ist. Ein weiterer Substituent in (*E*)-Stellung (**TPE-mono** verglichen mit **TPE-E**) hat einen bathochromen Shift von lediglich 4 cm^{-1} zur Folge. Ein Substituent in geminaler Position erniedrigt die Schwingungsenergie dagegen um 10 cm^{-1} . Ein Substituent in (*E*)- und 1'-Position, wie bei **TPE-tri**, führt jedoch zu keiner weiteren Erniedrigung der Schwingungsenergie, so dass kein systematischer Einfluss des Substitutionsmusters auf die Energie der $C\equiv C$ -Streckschwingung erkennbar ist. Die Anzahl der Substituenten hat folglich nur einen Einfluss auf die Intensität der Banden, weshalb bei **TPE-mono** mit nur einer Ethinyl-Funktion sehr niedrige Intensitäten beobachtet werden. Auch bei den anderen Schwingungen werden nur geringe Unterschiede zwischen den Isomeren beobachtet. Sie beschränken sich auf die Bande bei ca. 1260 cm^{-1} . Insbesondere bei den beiden Verbindung mit (*Z*)-ständigen Ethinyl-Funktionen, **TPE-tri** und **TPE-Z**, treten im Gegensatz zu den anderen Verbindungen in diesem Bereich mehrere wenig intensive Banden auf. Ähnliche Spektren zeigen in diesem Bereich auch die (*Z*)-Diphenylethene. Insbesondere bei den Verbindungen mit geminal ständigen Phenylringen (**TPE-mono** und **TPE-gem**) werden intensive Banden im Bereich von $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ beobachtet.

Der Vergleich mit den Vinylkomplexen zeigt deutlich die mit der Komplexbildung einhergehenden Änderungen (Tab. 4.6 auf der nächsten Seite). Die $\nu_{C\equiv C-H}$ - und die $\nu_{C\equiv C}$ -Schwingungen werden nicht mehr beobachtet. Statt dessen werden zwei intensive Banden bei ca. $1566\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$ und $1531\text{--}1535\text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Sie gehen auf die neu entstandene Vinylbindung bzw. Kopplungen der Vinyl- mit Phenyl- $\nu_{C=C}$ -Schwingungs-

4. Kommunikation über Rutheniumvinyl-substituierte Tetraphenylethene

Tabelle 4.6.: Peakmaxima der *IR*-Spektren der jeweils fünf Ethinyl- und Rutheniumvinyl-substituierten Tetraphenylethene im Festkörper.

Zuordnung	<i>IR</i> -Spektroskopie									
	<i>TPE-mono</i>		<i>TPE-E</i>		<i>TPE-Z</i>		<i>TPE-gem</i>		<i>TPE-tri</i>	
	$\tilde{\nu}$ in cm^{-1}		$\tilde{\nu}$ in cm^{-1}		$\tilde{\nu}$ in cm^{-1}		$\tilde{\nu}$ in cm^{-1}		$\tilde{\nu}$ in cm^{-1}	
$\nu_{C\equiv CH}$	3277	(m)	3273	(m)	3289	(s)	3281	(s)	3281	(s)
$\nu_{C\equiv C}$	2114	(vw)	2110	(w)	2108	(w)	2104	(w)	2106	(w)
$\nu_{C=C(Ph)}, \delta_{C-H}$			1603	(m)	1603	(m)	1603	(w)		
	1595	(w)			1593	(m)	1593	(w)	1597	(w)
	1574	(w)	1570	(vw)	1574	(w)	1572	(vw)	1578	(vw)
	1539	(vw)	1545	(vw)	1549	(vw)	1549	(vw)	1549	(vw)
	1503	(w)	1504	(w)	1497	(s)	1503	(m)	1499	(s)
	1489		1489	(m)	1454	(vw)	1489	(w)		
	1443		1443	(s)	1443	(s)	1443	(m)	1443	(m)
$\nu_{C\approx C}, \delta_{C-H}$	1261	(m)	1265	(s)			1260	(s)	1254	(m)
			1248	(m)	1240	(w)			1233	(w)
$\delta_{C-H}, \nu_{C\approx C}$	1180	(w)	1177	(m)	1177	(w)	1180	(vw)	1177	(vw)
	1157	(vw)	1155	(w)	1157	(vw)	1155	(vw)	1155	(vw)
	1105	(m)	1105	(m)	1107	(m)	1092	(m)	1109	(m)
	1072	(m)	1072	(m)	1072	(m)	1074	(s)	1074	(m)
	1028	(m)	1030	(w)	1030	(m)				
	1020	(m)	1018	(w)	1018	(m)	1018	(s)	1018	(m)
	<i>KT-mono</i>		<i>KT-E</i>		<i>KT-Z</i>		<i>KT-gem</i>		<i>KT-tri</i>	
	$\tilde{\nu}$ in cm^{-1}		$\tilde{\nu}$ in cm^{-1}		$\tilde{\nu}$ in cm^{-1}		$\tilde{\nu}$ in cm^{-1}		$\tilde{\nu}$ in cm^{-1}	
ν_{CO}	1896	(vs)	1908	(vs)	1904	(vs)	1898	(vs)	1902	(vs)
$\nu_{C=C(Ph,v)}, \delta_{C-H}$	1599	(w)	1599	(vw)	1597	(w)	1595		1597	(vw)
	1568	(m)	1566	(m)	1570	(m)	1566		1568	(m)
	1535	(m)	1535	(m)	1535	(m)	1531		1535	(m)
	1504	(w)	1504	(vw)	1504	(m)	1501		1504	(w)
	1491	(w)	1493	(vw)			1493			
$\delta_{as,CH_3(P^iPr_3)}$	1452	(m)	1462	(m)	1458	(s)	1458		1458	(m)
	1443	(m)			1445	(s)				
$\nu_{C\approx C}, \delta_{C-H}$	1260	(m)					1260	(s)		
	1242	(w)	1240	(m)	1246	(m)	1242	(w)	1244	(m)
$\delta_{C-H}, \nu_{C\approx C}$							1182	(vw)		
	1153	(m)	1150	(m)	1153	(s)	1157	(s)	1153	(m)
	1103	(w)	1107	(w)	1103	(w)				
	1074	(w)			1074	(w)				
$\delta_{C-H}(P^iPr_3)$	1090	(w)	1090	(w)	1088	(w)	1090	(s)	1090	(w)
	1061	(w)	1061	(m)	1057	(m)	1055	(s)	1059	(m)
	1026	(m)	1030	(m)	1030	(s)	1026	(s)	1030	(m)

moden zurück. Zusätzlich werden die Banden der δ_{as,CH_3} -Schwingung bei 1458 cm^{-1} und die Carbonyl-Streckschwingung bei ca. 1900 cm^{-1} beobachtet, welche die Anwesenheit von P^iPr_3 - bzw. terminal gebundenen $C\equiv O$ -Liganden bestätigen. Die beiden Verbindungen mit unsubstituierten Phenylringen in 1,1'-Position haben im Vergleich auch zu den Diphenylethen-Komplexen (Tab. 2.18 auf Seite 61) ungewöhnlich niedrige ν_{CO} -Schwingungsenergien (1896 cm^{-1} : **KT-mono** bzw. 1898 cm^{-1} : **KT-gem**). Aufgrund der Abhängigkeit der $C\equiv O$ -Bindungsstärke von der Stärke der π -Rückbindung und damit der Elektronendichte am Metallzentrum wäre dies ein Indiz für eine hohe Elektronendichte auf der Rutheniumvinyl-Einheit. **KT-mono** und **KT-gem** würden demzufolge eine höhere Elektronendichte am Rutheniumvinyl-Zentrum aufweisen, was gut zu den niedrigeren $\nu_{C\equiv C}$ -Energien von **TPE-gem** passen würde. Allerdings wird bei **TPE-mono** keine solche Erniedrigung beobachtet. Es kann also auch hier nicht zweifelsfrei von einem elektronischen Einfluss der geminal-ständigen Phenylringe gesprochen werden. Vielmehr lassen die Beobachtungen bei den Diphenylethen- und den Diphenyldiazen-verbrückten Komplexen auf einen auf die Molekülstrukturen im Kristall beschränkten Effekt schließen. Auch dort traten teilweise große Unterschiede in den Festkörper-IR-Spektren auf, welche in Lösung nicht reproduzierbar sind.

Wie bei den Alkin-Derivaten sind die weiteren Einflüsse auf die Schwingungen eher gering. Lediglich die Banden bei 1260 cm^{-1} zeigen eine geringe Abhängigkeit von der Geometrie der Doppelbindung. Diese ist für **KT-Z** genau wie die Bande bei 1153 cm^{-1} nur wenig intensiv. Auch bei den δ_{C-H} , $\nu_{C\equiv C}$ -Banden bei $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ werden wieder für die beiden Moleküle mit geminalen Rutheniumstyryl-Substituenten (**KT-gem** und **KT-tri**) höhere Intensitäten beobachtet. Ein Grund für die geringen Unterschiede zwischen den einzelnen Tetraphenylethen-Verbindungen, vor allem im Vergleich zu den Isomeren bei den Diphenylethenen, ist die geringere Symmetrie. Die Substitution mit zwei weiteren Phenylringen und die Verdrehung der Phenylringe aufgrund der sterischen Wechselwirkungen zwischen den *ortho*-Protonen führt zu einer Verringerung der Symmetrie für alle zweifach substituierten Derivate. Sie weisen nur noch eine zweizählige Drehachse auf und haben damit C_2 -Symmetrie. Bei den beiden anderen, einfach und dreifach substituierten Verbindungen findet eine weitere Reduktion der D_2 bzw. D_{2h} -Symmetrie des Tetraphenylethens auf C_1 -Symmetrie statt. Dadurch gehen alle Schwingungen mit einer gewissen, geringen Änderung des Dipolmoments einher, und sind damit IR-aktiv. Es werden lediglich geringe Unterschiede hinsichtlich der Intensitäten beobachtet, welche zum Teil auch auf die Anzahl der Substituenten zurückzuführen sind.

Die IR-Spektren bestätigen die Struktur, da alle für einen Vinylkomplex erwarteten Vibrationen im Molekül beobachtet werden. Systematische Trends, welche auf das Substitutionsmuster hinweisen, können aus den schwingungsspektroskopischen Messungen daher nicht abgeleitet werden.

4.2.3.2. UV/Vis-spektroskopische Charakterisierung

In den UV/Vis-Spektren der ethinylsubstituierten Tetraphenylethene werden jeweils zwei intensive Banden und zum Teil eine wenig intensive Schulter zwischen diesen Banden beobachtet. Dieses Muster entspricht genau dem des einfachen unsubstituierten Tetraphenylethens.^{102,351} Eine Ausnahme bildet die Verbindung **TPE-gem**, welche jeweils mehrere Übergänge sowohl innerhalb der A- als auch der B-Bande zeigt. Auch die Verbindung **TPE-mono** weist noch eine zusätzliche Schulter kurzwellig zur B-Bande auf. Die Intensität der A-Bande (Tab. 4.7 auf Seite 236) steht in keinem direkten Zusammenhang mit der Anzahl der Ethinyl-Funktionen.ⁱⁱ Auch die Symmetrie des Moleküls hat nur einen geringen Einfluss, wie der Vergleich von **TPE-E**, **TPE-Z** und **TPE-tri** zeigt. Die Extinktionskoeffizienten der A-Bande sind bei allen drei Verbindungen nahezu gleich. Es wird allerdings ein bathochromer Shift von 1100 cm^{-1} , 800 cm^{-1} , 500 cm^{-1} und 500 cm^{-1} in der Reihenfolge **TPE**, **TPE-mono**, **TPE-E**, **TPE-tri** und **TPE-tetra** beobachtet.

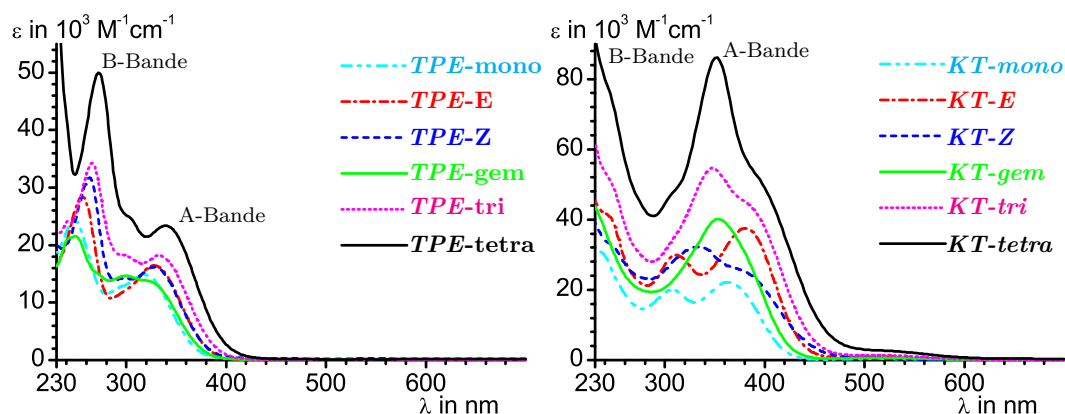


Abbildung 4.1.: UV/Vis-Spektren der ethinyl- und der Rutheniumvinyl-substituierten Tetraphenylethene in CH_2Cl_2 ; das Spektrum von **TPE-tetra** ist Lit.:³⁹⁸ entnommen.

Die Lage der B-Bande zeigt ebenfalls eine Abhängigkeit von der Anzahl der Ethinyl-Substituenten. Die stärkere Beteiligung von Molekülorbitalen mit Koeffizienten an

ⁱⁱ der von Tanaka *et al.* angegebene Extinktionskoeffizient erscheint etwas zu hoch.³⁹⁸

der Ethinyl-Einheit führt zu einem deutlichen Rotshift von 1500 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} und 800 cm^{-1} . Alle Übergänge gehen somit auf $\pi-\pi^*$ -Übergänge innerhalb des Tetraphenylethen-Gerüsts zurück. Die Einflüsse der Ethinyl-Funktionen gehen auf die Wechselwirkung der Dreifachbindung mit den Grenzorbitalen des aromatischen Systems zurück. Die Verlängerung des π -Systems führt zu einer Verringerung der *HOMO-LUMO*-Lücke und damit zu einer Rotverschiebung des Absorptionsmaximums. Der kontinuierliche Intensitätszuwachs der B-Bande ist ein Indiz für eine zunehmende Beteiligung der Ethinyl-Einheit an den relevanten Molekülorbitalen.

Eine zweifache Substitution der Doppelbindung in 1,1'-Position führt zu einem etwas anderen Spektrum. Sowohl die A- als auch die B-Bande weisen eine etwas geringere Oszillatorstärke als die anderen zweifach substituierten Verbindungen auf. Bei der A-Bande wird eine kurzwellige Schulter beobachtet, welche auch bei **KT-tri**, dem anderen 1,1'-disubstituierten Alkin, auftritt. Sie tritt jedoch nicht bei **TPE-tetra** auf, welches ebenfalls zwei Substituenten in 1,1'-Position aufweist, im Unterschied zu **TPE-gem** anstatt C_2 - jedoch D_2 -Symmetrie hat. Die zusätzliche Bande bei 241 nm bzw. 243 nm geht also auf einen Übergang zwischen Zuständen gleicher Parität bezüglich des Inversionszentrums von **TPE-tetra** zurück. Die kurzwellige Schulter der A-Bande ist, im Vergleich zu den anderen beiden Banden, deutlich intensiver und es kann noch die Schulter einer weiteren Bande bei 268 nm beobachtet werden. Die 1,1'-Disubstitution scheint zu einer deutlichen Veränderung der elektronischen Struktur zu führen. Die Veränderungen der Symmetrie führt zu anderen Auswahlregeln, wodurch zusätzliche oder andere Banden auftreten. Ein Vergleich mit den anderen Verbindungen ist daher nur bedingt möglich.

Auch bei den Rutheniumvinyl-Komplexen werden neben den *LMCT*-Banden ($\lambda_{max} \approx 510\text{ nm}$) jeweils zwei Banden für alle Komplexe beobachtet. Die B-Bande ($\lambda \approx 250\text{ nm}$) ist zum Großteil von intensiven kurzwelligen Übergängen verdeckt, so dass kaum Aussagen möglich sind. Die A-Bande geht auf mehrere Übergänge zurück, wobei deutliche Unterschiede zwischen den Isomeren erkennbar sind. Die Verbindungen **KT-mono** und **KT-E** zeigen vergleichbare Spektren mit nur zwei erkennbaren Übergängen. Eine nichtlineare Kurvenanpassung erfordert jedoch auch hier zumindest drei gaußförmige Anteile und erlaubt die Bestimmung der relevanten Bandenparameter. Durch die Wechselwirkung der Rutheniumvinyl- π -Orbitale mit den Grenzorbitalen des Tetraphenylethens ändert sich der Charakter der Übergänge vollständig. Bereits bei **KT-mono** wird ein extremer bathochromer Shift von 4800 cm^{-1} gegenüber unsubstituiertem Tetraphenylethen beobachtet. Eine weitere Substitution hat einen kleineren Shift um 1300 cm^{-1} zur Folge

Tabelle 4.7.: Elektronische Übergänge der unterschiedlich substituierten Tetraphenylethene; λ_{max} in nm, $\tilde{\nu}_{max}$ in cm^{-1} , ϵ_{max} in $10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; die Werte der kurzwelligen Komponente der A-Bande sowie die im untersten Abschnitt der Tabelle aufgeführten Werte der Komplexe sind durch *NLCF* ermittelt; die Daten für Tetraphenylethen (*TPE*) in *n*-Heptan sind der Lit.³⁵¹ entnommen; zur Bezeichnung der Banden vgl. Fußnote vi auf Seite 63.

	B-Bande			A-Bande		
	λ_{max}	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	λ_{max}	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})
<i>TPE</i>	239	41800	(26,8)	286	35000	(11,7)
<i>TPE-mono</i>	248	40300	(23,5)	292	34300	(sh)
<i>TPE-E</i>	256	39100	(28,4)	295	33900	(sh)
<i>TPE-Z</i>	262	38200	(31,8)	297	33700	(sh)
<i>TPE-gem</i>	249	40200	(21,6)	295	33900	(14,6)
	243	41200	(sh)	268	37300	(sh)
<i>TPE-tri</i>	266	37600	(34,3)	298	33600	(sh)
	241	41500	(24,1)			
<i>TPE-tetra</i>	272	36800	(50,0)	308	32500	(sh)
				339	29500	(23,4)
	A-Bande			LMCT		
	λ_{max}	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	λ_{max}	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})
<i>KT-mono</i>	308	32500	(20,0)	363	27600	(22,2)
<i>KT-E</i>	311	32100	(29,9)	380	26300	(37,5)
<i>KT-Z</i>				335	29900	(32,3)
<i>KT-gem</i>				354	28300	(40,2)
<i>KT-tri</i>				347	28800	(54,6)
<i>KT-tetra</i>				352	28400	(86,1)
<i>KT-mono</i>	311	32200	(17,2)	353	28300	(10,9)
<i>KT-E</i>	314	31800	(27,4)	361	27700	(15,0)
<i>KT-Z</i>	301	33200	(18,4)	339	29500	(21,0)
<i>KT-gem</i>	321	31200	(16,0)	359	27900	(28,3)
<i>KT-tri</i>	314	31800	(26,4)	348	28700	(39,2)
<i>KT-tetra</i>	327	30600	(32,2)	352	28400	(47,1)
				379	26400	(15,5)
				391	25600	(30,9)
				392	25500	(17,9)
				391	25600	(6,5)
				393	25400	(36,3)
				399	25100	(40,4)
				514	19400	(0,4)
				513	19500	(0,9)
				496	20200	(0,8)
				523	19100	(0,7)
				516	19400	(1,4)
				527	19000	(1,5)

(für **KT-E**). Das ist gut mit dem, bei den Diphenylethenen beobachteten Shift, von 4700 cm^{-1} und 2000 cm^{-1} vergleichbar. Durch Berechnungen an **KT-tetra**^(PH₃) können der A-Bande mindestens fünf intensive Übergänge zugeordnet werden,ⁱⁱⁱ wodurch sich ein Dreibandmuster im Spektrum ergibt.²⁵³ Es wird, in Übereinstimmung zu den bei den Diphenyldiazen-Verbindungen dargestellten Ergebnissen (Abschnitt 3.5.2.2 auf Seite 182), überwiegend *MLCT/ILCT*-Charakter beobachtet.^{86,253}

Die hier erhaltenen Ergebnisse deuten auf einen starken Einfluss des Rutheniumvinyl-Substituenten hin, da im Gegensatz zu den ethinylsubstituierten Verbindungen deutliche Unterschiede zwischen den drei Isomeren beobachtet werden. Die *UV/Vis*-Spektren von **TPE-E** und **TPE-Z** sind nahezu identisch. Bei den Rutheniumvinyl-Verbindungen wird ein stark verändertes Spektrum für **KT-Z** beobachtet, bei dem einer der Übergänge, die bei **KT-E** nur eine geringe Oszillatorstärke aufweisen, das Spektrum maßgeblich prägt ($\lambda_{\text{max}} = 335\text{ nm}$). Bei den Ethinyl-Derivaten wurde für das 1,1'-disubstituierte Molekül die stärkste Abweichung beobachtet. Auch hier zeigt **KT-gem** ein völlig anderes Spektrum als die anderen Verbindungen. Es ist nur ein Übergang erkennbar und nur durch die Kurvenanpassung kann dieser in drei separate Banden aufgelöst werden. In den Spektren der anderen 1,1'-disubstituierten Rutheniumvinyl-Verbindungen (**KT-tri** und **KT-tetra**) werden die spektralen Charakteristika von **KT-gem** ebenso wie die von **KT-E** wiedergefunden. In den Spektren der höher substituierten Verbindungen finden sich alle bei den zweifach substituierten Isomeren beobachteten Übergänge wieder. Die unterschiedlichen Symmetrien und Wechselwirkungen mit Rutheniumvinyl-Orbitalen führen zu unterschiedlichen Übergangsdipolmomenten für die Übergänge in den einzelnen Verbindungen.

Die Intensität der langwelligen *LMCT*-Bande steht in direktem Zusammenhang mit der Anzahl der Rutheniumvinyl-Substituenten. Es wird eine nahezu lineare Korrelation des Extinktionskoeffizienten mit der Zahl der Rutheniumvinyl-Einheiten beobachtet. Die Bande entspringt einem Übergang von delokalisierten Brückenligand-Orbitalen (*HOMO*–1) in unbesetzte Ruthenium-*d*-Orbitale. Hier weicht **KT-Z** wiederum am stärksten ab. Es wird eine um $700\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ höher energetische Bande beobachtet. Dieses Verhalten entspricht nicht dem bei den Diphenylethenen beobachteten Verhalten. Bei **KS-E** und **KS-Z** wird die Bande bei exakt gleichen Wellenlängen (510 nm) beobachtet.

ⁱⁱⁱFür die quantenchemischen Rechnungen wurden die PⁱPr₃-Liganden von **KT-tetra** durch PH₃-Liganden ersetzt, vgl. Lit.:⁸⁶.

4.2.4. Einkristallstrukturanalyse

4.2.4.1. Molekülstruktur von *KT-mono* im Kristall

Die Verbindung *KT-mono* kristallisiert beim Überschichten einer CH_2Cl_2 -Lösung mit MeOH in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Elementarzelle enthält vier Moleküle von *KT-mono* auf den vier symmetrieäquivalenten Positionen (x, y, z) , $(-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z)$, $(-x, -y, -z)$, $(x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z)$. Es befinden sich keine Lösungsmittelmoleküle im Kristall, der gute R -Wert (0,0345) bestätigt die Struktur.

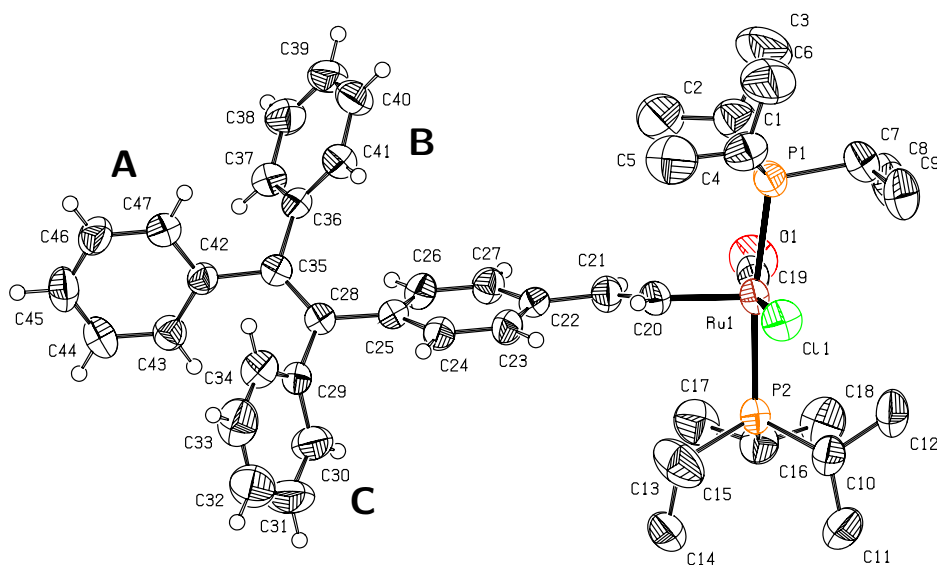


Abbildung 4.2.: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von *KT-mono* im Kristall auf einem 50 % Wahrscheinlichkeitslevel; die Wasserstoffatome der P^iPr_3 -Liganden wurden der Übersichtlichkeit halber nicht mit abgebildet.

In der Abb. 4.2 sind die beiden Struktur motive des Tetraphenylethens und der Rutheniumvinyl-Einheit gut zu erkennen. Die typische propellerartige Struktur der Tetraphenylethene wird durch die Wechselwirkung der *ortho*-Protonen verursacht. Die niedrigsten Abstände zwischen diesen Protonen liegen bei 3,23 Å ($d_{\text{H}24\cdots\text{H}30}$) und 3,31 Å ($d_{\text{H}34\cdots\text{H}47}$). Für die Diskussion der Struktur ist es notwendig, eine Bezeichnung der Phenylringe einzuführen. Der Phenylring in (*E*)-Position zur Rutheniumstyryl-Einheit wird mit *A* bezeichnet. Der Nummerierung der Kommunikationspfade in Schema 4.1 auf Seite 213 entsprechend, werden die Phenylringe in (*Z*)-Position (*B*) und 1'-Position (*C*) zum Rutheniumstyryl zugeordnet. Die beiden genannten Abstände entsprechen denen zum Phenylring in 1'-Position und dem Abstand der *ortho*-Protonen zwischen den (*Z*)-ständigen Phenylringen *A* und *C*. Es werden also keine signifikanten Unterschiede

in der sterischen Wechselwirkung zwischen Phenylringen in geminaler oder (*Z*)-Position beobachtet. Diese Werte sind wesentlich höher als z.B. die bei den Diphenylethen-Komplexen beobachteten Abstände von $d_{H24a...H24} = 2,29 \text{ \AA}$ (Abschnitt 2.2.3.4 auf Seite 45). Die Abstände der *para* zur zentralen Ethen-Gruppe stehenden C-Atome ist für die geminal ständigen Phenylringe ($d_{C22...C32} = 7,344(6) \text{ \AA}$ und $d_{C45...C39} = 6,989(6) \text{ \AA}$) größer als für die (*Z*)-ständigen ($d_{C32...C45} = 5,991(6) \text{ \AA}$ und $d_{C40...C22} = 5,450(4) \text{ \AA}$). Das ist eigentlich kontraintuitiv, da sich dieses Verhältnis bei den *para* zum Ethen stehenden Phenyl-C-Atomen anders verhält ($d_{C25...C29} = 2,540(5)$ zu $d_{C25...C36} = 3,017(4) \text{ \AA}$). Es müsste demzufolge auch für die (*Z*)-ständigen Phenylringe der größere Abstand beobachtet werden. Der größere Winkel der geminal-ständigen Phenylringe ($\varphi = 78,31(17)^\circ$) gegenüber den (*Z*)-ständigen ($\varphi = 56,14(16)^\circ$) führt jedoch zu diesem größeren Abstand.

Tabelle 4.8.: Übersicht über die wichtigsten Bindungslängen und -winkel in der Molekülstruktur von **KT-mono**; Definition der Parameter vgl. Abb. 2.1 auf Seite 34.

Bindungslängen							
Ethenbindung		Vinylbindung		Komplex			
$d_{C28-C35}$	1,360(4)	$d'_{C20-C21}$	1,332(4)	Ru-C $_{\alpha}$	$d_{Ru1-C20}$	1,992(3)	
$l_{C25-C28}$	1,491(4)	$l'_{C21-C22}$	1,473(4)	Ru-Cl	$d_{Ru1-Cl1}$	2,4347(9)	
q	26,1	q'	27,8	Ru-P	\tilde{d}_{Ru-P}	2,4250	
Phenylringe				$C \equiv O$	d_{Ru-C19}	1,809(3)	
$l_{C35-C42}^A$	1,488(4)				d_{C19-O1}	1,151(4)	
q^A	10,6	q'^A	-12,8				
$l_{C35-C36}^B$	1,503(4)						
q^B	2,8	q'^B	-20,6				
$l_{C28-C29}^C$	1,500(4)						
q^C	4,4	q'^C	-17,8				
Bindungs- und Torsionswinkel							
Ethenbindung				Vinylbindung			
$\theta_{C42-C35-C28-C25}$			7,8(3)	$\theta'_{C22-C21-C20-Ru1}$			5,6(2)
$\theta_{C36-C35-C28-C29}^B$			13,0(3)	ϕ'			-11,30
				$\phi_{C19-Ru1-C20-C21}^{CO}$			7,9(4)
ϕ^A	-51,95	φ^A	80,77(15)	$\sphericalangle_{P1-Ru1-P2}$			172,11(3)
ϕ^B	-52,90	φ^B	56,14(16)				
ϕ^C	-50,80	φ^C	78,31(17)	$d_{Ru1... \{P1-Cl1-P2-C1\}}$			0,1846(2)

Der sterische Anspruch hat auch Auswirkungen auf die Planarität der Doppelbindung. Die Torsionswinkel der jeweils (*E*)-ständigen *ipso*-C-Atome ($\theta_{C42-C35-C28-C25} = 13,0(3)^\circ$ und $\theta_{C36-C35-C28-C29}^B = 7,8(3)^\circ$) sind Konsequenz der für das Tetraphenylethen

typischen Verdrillung um die C=C-Bindung.¹⁶⁵ Um die Spannungen im Molekül abzubauen findet eine Torsion der Ebenen statt, welche jeweils durch ein Ethen-C-Atom und die beiden *ipso*-C-Atome in 1,1'-Position gebildet wird. In diesem Fall beträgt diese 11,3(4)°. Hinzu kommt noch das Substitutionsmuster, aufgrund dessen alle Phenylringe unterschiedlich sind. Die Torsion der drei unsubstituierten Phenylringe gegenüber der Ethenbindung ist nahezu identisch ($\phi \approx -52^\circ$). Der Rutheniumvinyl-substituierte Ring weist eine höheres Maß an Koplanarität auf ($\phi = -42,30^\circ$) und steht stärker mit der Doppelbindung in Konjugation. Das drückt sich auch in der höheren chinoiden Verzerrungen dieses Phenylringes aus. Der Einfluss des Rutheniumvinyl-Substituenten kann am deutlichsten anhand der Bindungsabstände der *ipso*-C-Atome vom jeweiligen C-Atom der zentralen Ethen-Funktion (*l*) abgelesen werden. Während die geminal und (*Z*)-ständigen Phenylringe einen annähernd gleichen, relativ großen Abstand von ca. 1,50 Å aufweisen, sind die Abstände zu den beiden (*E*)-ständigen Phenylringen mit $l_{C25-C28} = 1,491(4)$ Å und $l_{C35-C42}^A = 1,488(4)$ Å etwas verkürzt. Auch ist die chinoide Verzerrung im *A*-Ring etwas größer, was auf eine stärkere Konjugation der beiden (*E*)-ständigen Phenylringe zurückzuführen ist. Der Bindungsabstand der zentralen C=C-Doppelbindung im Tetraphenylethen ist etwas größer als bei den Diphenylethenen.^{iv} In der Struktur des **Tpe** beträgt dieser Wert 1,356 Å und ist daher mit dem von **KT-mono** ($d_{C28-C35} = 1,360(4)$ Å) identisch.^{399,400}

Das RuCl(CO)(P^{*i*}Pr₃)₂-Fragment ist um 7,9(4)° aus der Ebene der Vinylbindung gedreht. Eine etwas stärkere Verdrehung um $\phi' = -11,3^\circ$ weist der Phenylring gegenüber der Vinylbindung auf. Das kann auf eine Rotation der Phenylringebene gegenüber der Cl–Ru–CO-Bindungsachse zurückgeführt werden. Die Vinylbindung nimmt eine intermediäre Anordnung ein, mit jeweils geringeren Torsionen gegenüber beiden Substituenten (RuCl(CO)(P^{*i*}Pr₃)₂ und Phenyl). Darunter leidet auch die Planarität der Vinylbindung ($\theta' = 5,6(2)^\circ$). Die Bindungsabstände im Rutheniumvinyl-Fragment entsprechen den üblichen Werten. Der Ru–Cl-Abstand ist etwas kleiner als dies normalerweise bei Vinylkomplexen beobachtet wird (2,432–2,471 Å).^{6,166,167} Die Ru–P-Abstände sind etwas länger als üblich (2,387–2,414 Å). Der Carbonylligand zeigt keine Fehlordnung, der C≡O-Abstand ist im üblichen Bereich für einen Vinylkomplex mit P^{*i*}Pr₃-Liganden. Es müssen also Wechselwirkungen im Kristall existieren, welche die Rotationsfreiheit um die Ru–C_α-Bindung einschränken und eine diskrete Anordnung der CO- und Cl-Liganden verursachen.

^{iv} $d = 1,326\text{--}1,335$ Å bzw. $d = 1,334$ Å für **KS-cyclo**

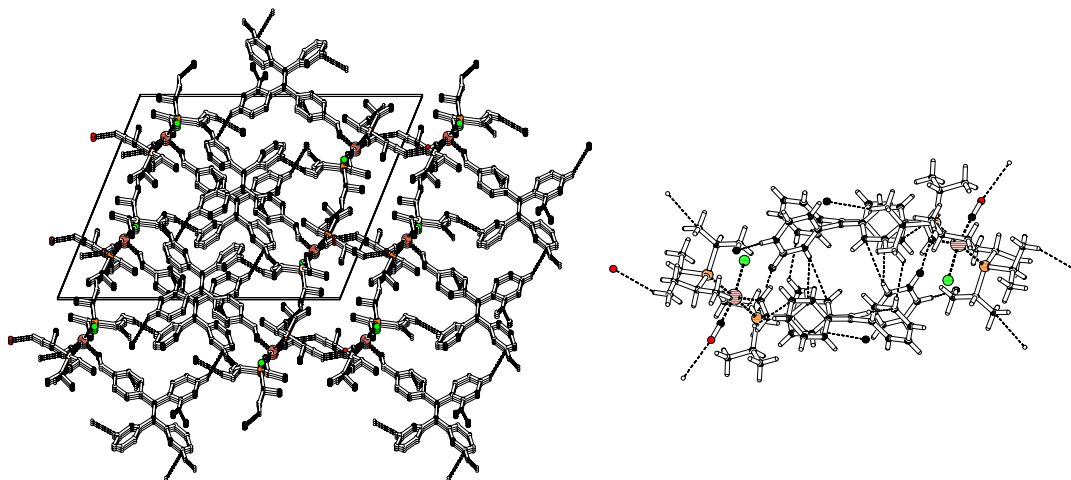


Abbildung 4.3.: Darstellung der Packungsdiagramme im Kristall von **KT-mono**: *Links*: Packungsbild entlang der *b*-Achse (nicht an Wechselwirkungen beteiligte Wasserstoffatome sind nicht abgebildet); *rechts*: π -Stacking-Wechselwirkung der Tetraphenylethen-Einheiten.

Die Einzelmoleküle von **KT-mono** werden über π -Stacking-Wechselwirkungen miteinander in einer kettenförmigen Anordnung verknüpft. Es ordnen sich immer zwei **KT-mono**-Moleküle versetzt übereinander an. Die Rutheniumvinyl-substituierten Phenylringe bauen dabei paarweise eine Art „edge-to-face“-Wechselwirkung zu den *ortho*-Protonen des Phenylringes *C* im jeweils anderen Molekül auf. Die Rotoren des Tetraphenylethens greifen dabei ineinander und verzahnen sich gegenseitig. Der $\text{H} \cdots \text{C}$ -Bindungsabstand beträgt $d_{\text{H}34 \cdots \text{C}24a} = 2,80 \text{ \AA}$ bzw. $d_{\text{H}34 \cdots \text{C}23a} = 2,84 \text{ \AA}$. Die Rutheniumvinyl-Einheiten stehen paarweise entgegengesetzt, so dass sich eine Art Schichtmuster im Kristall ergibt. Auf einer Fläche, aufgespannt durch die *c*- und *b*-Achse, befinden sich ausschließlich $\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ -Einheiten. In Richtung der *a*-Achse befindet sich eine rein organische Schicht aus Tetraphenylethen-Einheiten, die von einer Doppelschicht aus zwei $\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ -Einheiten gefolgt wird. Die beiden Schichten mit $\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ -Einheiten sind dabei durch $\text{O} \cdots \text{H}$ -Bindungen zwischen CO- und P^iPr_3 -Methylgruppen miteinander verbunden. Dies erklärt die Ordnung der CO- und Cl-Liganden im Raum. Die miteinander durch π -Stacking wechselwirkenden Tetraphenylethen-Bausteine vereinen sich zu wellenförmigen Ketten. Diese Ketten sind auch zu den darüber liegenden Ketten über weitere π -Stacking-Interaktionen verknüpft und bilden so das Rückgrat des Kristallgitters ($d_{\text{H}32 \cdots \text{C}47c} = 2,89 \text{ \AA}$). Aufgrund der Schichtung der Tetraphenylethen-Einheiten übereinander können sich die Phenylringe relativ frei im Kristallgitter anord-

nen, wodurch, im Gegensatz zur folgenden Struktur von **KT-E**, die in Lösung erwartete Geometrie sehr gut wiedergegeben wird.

4.2.4.2. Molekülstruktur von **KT-E** im Kristall

Die Verbindung **KT-E** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Elementarzelle beinhaltet eine Formeleinheit von **KT-E** und sechs CH_2Cl_2 -Lösungsmittelmoleküle. Die Molekülhälften von **KT-E** sind identisch und werden durch die Symmetrieoperation $(-x, -y, -z)$ aufeinander abgebildet. Der niedrige R -Wert von 0,0317 zeigt eine gute Übereinstimmung des Modells mit den experimentellen Daten.

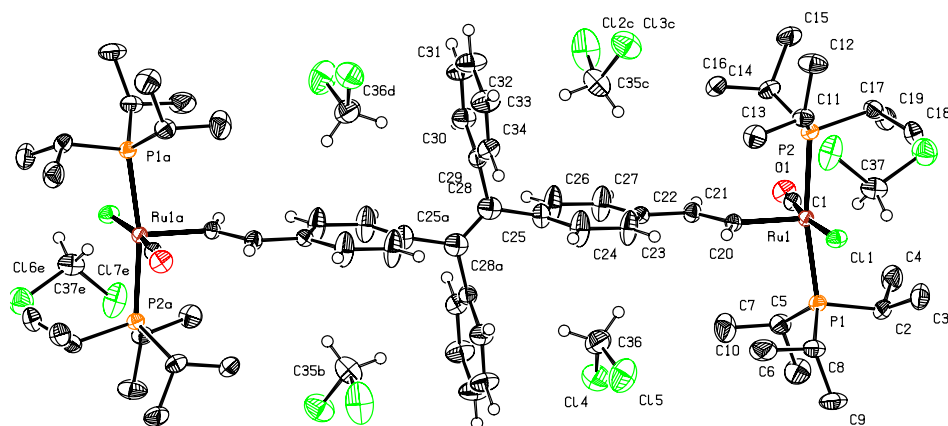


Abbildung 4.4.: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **KT-E** im Kristall auf einem 50 % Wahrscheinlichkeitslevel; die Wasserstoffatome der P^iPr_3 -Liganden wurden der Übersichtlichkeit halber nicht mit abgebildet.

Die Werte in Tab. 4.9 auf der nächsten Seite zeigen ein hohes Maß an Planarität sowohl der Doppelbindung als auch der Phenylringe untereinander. Dies ist jedoch nicht gleichbedeutend mit einem hohem Maß an Koplanarität der Phenylringe mit der Ebene der zentralen Ethen-Einheit, und damit mit einer Konjugation zwischen den beiden π -Systemen. Die maßgeblichen Parameter dafür, die ϕ -Werte, liegen für beide Phenylringe bei nahe 90° . Das ist gleichbedeutend mit einer Orthogonalität der Phenylringe und der Doppelbindung. Die anderen Indikatoren für eine Konjugation, die q -Werte, sind ebenfalls sehr klein oder gar negativ. Auch die l -Abstände entsprechen denen einer C–C-Einfachbindung zu einem Arylsubstituenten ohne Doppelbindungsanteile.⁴⁰¹ Die C=C-Bindung ist aufgrund der fehlenden Konjugation zu einem aromatischen System um $0,016 \text{ \AA}$ kürzer als bei **KT-mono**. Auch die beiden unterschiedlichen Phenylringe nehmen nahezu einen 90° -Winkel zueinander ein. Die „Flügel“ des Tetraphenylethen-

Propellers stehen also nahezu senkrecht zur Doppelbindungsebene. Diese Struktur gibt nicht die wahre Struktur in Lösung wieder. Dort sind eher gleichmäßige Torsionswinkel für alle Phenylringe zu erwarten, wie sie bei **KT-mono** beobachtet werden.

Tabelle 4.9.: Übersicht über die wichtigsten Bindungslängen und -winkel in der Molekülstruktur von **KT-E**.

Bindungslängen						
Diphenylethen		Vinylbindung		Komplex		
$d_{C28-C28a}$	1,344(4)	$d'_{C20-C21}$	1,344(3)	Ru-C $_{\alpha}$	$d_{Ru1-C20}$	2,003(2)
$l_{C28-C25}$	1,517(4)	$l'_{C21-C22}$	1,481(3)	Ru-Cl	$d_{Ru1-Cl1}$	2,4460(7)
q	-10,0	q'	1,7	Ru-P	\tilde{d}_{Ru-P}	2,4140
				$C \equiv O$	d_{Ru-C1}	1,827(2)
$l_{C28-C29}^{Ph'}$	1,516(3)				d_{C1-O1}	1,156(3)
$q^{Ph'}$	5,0					
$q'^{Ph'}$	-9,4					
Bindungs- und Torsionswinkel						
Ethenbindung				Vinylbindung		
$\theta_{C25a-C28a-C28-C25}$		0,0(3)		$\theta'_{Ru1-C20-C21-C22}$		4,58(16)
$\theta_{C29a-C28a-C28-C29}^B$		0,0(2)		ϕ'		0,90
				$\phi_{C1-Ru1-C20-C21}^{CO}$		-6,3(2)
ϕ	85,9	$\phi^{Ph'}$	84,4	$\sphericalangle_{P1-Ru1-P2}$		169,55(3)
φ^{Ph-Ph}	0,00(16)	$\varphi^{Ph'-Ph'}$	0,00(14)			
$\varphi^{Ph-Ph'}$	80,31(15)			$d_{Ru1 \dots \{P1-Cl1-P2-C1\}}$		0,1858(2)

Die Bindungsabstände und Winkel der Rutheniumvinyl-Fragmente sind weitestgehend unauffällig. Die Abstände der Ligand-Donoratome zu dem Metallatom sind innerhalb der üblichen Grenzen. Auch hier wird keine Fehlordnung der CO- und Cl-Liganden beobachtet. Die Vinylbindung liegt in einer Ebene mit dem Phenylring. Die Abweichungen von der Planarität gehen auf die Rotation der RuCl(CO)(PⁱPr₃)₂-Einheit um die Ru-C $_{\alpha}$ -Bindung zurück, welche sich an $\phi_{CO} = -6,3(2)^{\circ}$ ablesen lässt. Der einzige Wert der von den üblichen Parametern abweicht, ist der Winkel $\sphericalangle_{P1-Ru1-P1} = 169,55(2)^{\circ}$, der kleiner als die 171–174° ist, welche üblicherweise (vgl. **KS-E**, **KS-Z** und **KT-mono**) beobachtet werden. Es wird auch ein höherer Abstand des verzerrt quadratisch pyramidal koordinierten Ruthenium-Atoms von der Ebene der basalen Liganden beobachtet.^v Beides kann auf das Packungsmuster zurückgeführt werden.

^v($d_{Ru1 \dots \{P1-Cl1-P2-C1\}} = 0,1858(2) \text{ \AA}$ vs. $\bar{d} = 0,161 \text{ \AA}$ bei den Diphenylethen-Komplexen)

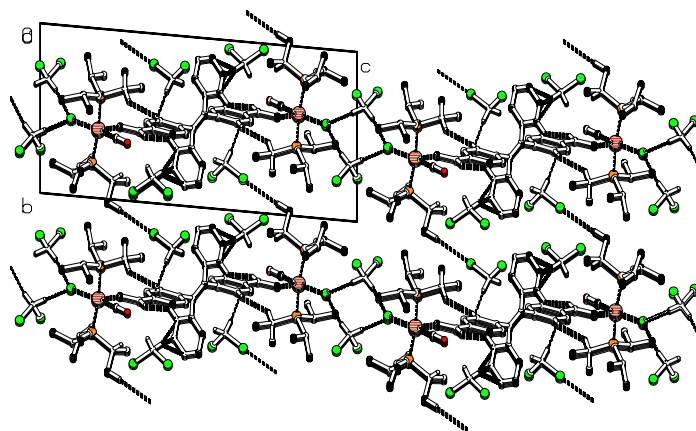


Abbildung 4.5.: Darstellung der Packungsdiagramme im Kristall von **KT-E** entlang der *a*-Achse; nicht an Wechselwirkungen beteiligte Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

Das Packungsmuster von **KT-E** wird, genau wie bei **KS-E** und **KS-Z**, durch die Verknüpfung von Ru–Cl-Atomen über zwei CH₂Cl₂-Lösungsmittelmoleküle geprägt. Die H-Brückenbindungsabstände betragen dabei $d_{Cl11...H37B} = 2,64 \text{ \AA}$ und $d_{Cl11...H37A} = 2,68 \text{ \AA}$, und sind sogar noch etwas kürzer als die $d_{Cl...D/H}$ -Abstände bei **KS-E** ($2,74 \text{ \AA}$ und $2,71 \text{ \AA}$) und **KS-Z** ($2,72 \text{ \AA}$ und $2,83 \text{ \AA}$). Die Winkel in den CH₂Cl₂-Molekülen sind nahezu unabhängig davon ob sie in einer Verbrückung involviert sind ($\angle_{Cl16-C37-Cl17} = 111,53(13)^\circ$) oder nicht ($\angle_{Cl1-C35-Cl12} = 111,5(2)^\circ$ und $\angle_{Cl15-C36-Cl14} = 111,69(19)^\circ$). Der räumliche Abstand zwischen den verbrückten Rutheniumzentren ($10,7066(6) \text{ \AA}$) ist vergleichbar mit dem bei **KS-E** ($10,8373(12) \text{ \AA}$) und liegt deutlich oberhalb des Abstandes bei **KS-Z** ($8,9342(5) \text{ \AA}$).

Die Unterschiede zwischen den Packungsmustern von **KS-E** und **KT-E** und die Ursache für die extreme Verzerrung der Doppelbindung in **KT-E**, ist die Substitution der Ethen-C-Atome mit zusätzlichen Phenylringen. Sowohl bei **KS-E** als auch bei **KS-Z** kommen in der Molekülstruktur die sterisch anspruchsvollen P^{*i*}Pr₃-Reste in den Lücken zu sitzen, welche durch zwei P^{*i*}Pr₃-Reste der darüber liegenden Schicht entstehen. Diese Lücken sitzen genau ober- und unterhalb der Ethenbindung des Brückenliganden. Bei den Tetraphenylethenen ist diese Lücke durch die Substitution der Ethenprotonen mit Phenylringen versperrt. Die Torsion um ϕ von fast 90° (vgl. **KT-mono**) bewirkt, dass die RuCl(CO)(P^{*i*}Pr₃)₂-Fragmente zu den geminal ständigen Phenylringen hin verdreht sind und sich kein Raum ergibt, der ausreichend groß für ein weiteres Fragment ist. Die verbrückende Anordnung über zwei CH₂Cl₂-Lösungsmittelmoleküle scheint

so stabil zu sein, dass die Struktur stark verändert wird um diese Wechselwirkung auch hier zu ermöglichen. Die Rutheniumvinyl-Einheiten nehmen eine völlig koplanare Anordnung zueinander ein, was die Verbrückung mit den Chloroliganden des jeweiligen Nachbarmoleküls befördert. Die darüber liegende Schicht rückt nach oben, so dass der Abstand zwischen zwei übereinander liegenden Phenylring-Ebenen von 7,0896(18) Å bei **KS-E** auf 12,2247(13) Å in **KT-E** anwächst. Die sich dadurch ergebenden Hohlräume in der Struktur zwischen den Phenylringen und den $\text{RuCl(CO)(P}^i\text{Pr}_3)_2$ -Fragmenten werden, wie in Abb. 4.4 auf Seite 242 zu erkennen ist, mit vier CH_2Cl_2 -Molekülen gefüllt. Diese vier Lösungsmittelmoleküle sind über Wechselwirkungen zwischen ihren positiv polarisierten H-Atomen mit der π -Elektronenwolke der Phenylringe mit den Tetraphenylethen-Bausteinen assoziiert. Sie verknüpfen und stabilisieren die Packung in *b*-Richtung durch Kontakte zu P^iPr_3 -H-Atomen des jeweiligen Nachbarmoleküls. Die CH_2Cl_2 -Moleküle sind auch der Grund für den kleinen Bindungswinkel $\angle_{\text{P1-Ru1-P2}}$, da sie die beiden P^iPr_3 -Liganden hin zur freien Koordinationsstelle drücken.

In der Molekülstruktur von **KT-E** im Kristall wird die Konjugation zwischen allen Phenylringen und der zentralen Ethenbindung vollständig aufgegeben. Bei Diederwinkeln von $\phi = 85,9^\circ$ und $\phi = 84,4^\circ$ ist nach der Abschätzung über den Kosinus keine Wechselwirkung der Orbitale der beiden π -Systeme zu erwarten. Während für **KS-E** die Verbrückung von Einzelmolekülen durch CH_2Cl_2 -Solvensmoleküle als logische Konsequenz der Anordnung der Moleküle erscheint, nehmen sowohl **KS-Z** als auch **KT-E** starke Verzerrungen der Molekülgeometrie in Kauf um diese eingehen zu können. Das verdeutlicht die Stabilität der CH_2Cl_2 -Verbrückung. Der Vergleich zu **KS-E** gibt Aufschluss darüber, wie die Veränderungen in der Struktur, aufgrund der zusätzlichen Phenylringe in 1,2-Position, kompensiert werden. Bei **KS-E** wurden die Lücken zwischen den $\text{RuCl(CO)(P}^i\text{Pr}_3)_2$ -Einheiten eines Brückenliganden durch andere $\text{RuCl(CO)(P}^i\text{Pr}_3)_2$ -Einheiten von darüber angeordneten Molekülen gefüllt. Die zusätzlichen Phenylringe blockieren diesen Raum nun so stark, dass dies nicht mehr möglich ist und führen zu einer Vielzahl an Verzerrungen an anderer Stelle im Molekül.

4.3. Elektrochemische Untersuchung an den Rutheniumvinyl-Komplexen

4.3.1. Voltammetrische Untersuchungen

Die Cyclovoltammogramme der sechs unterschiedlichen Vinylkomplexe (inklusive **KT-tetra**) mit einem Tetraphenylethen-Ligandengerüst sind in Abb. 4.6 auf der nächsten Seite dargestellt. Im Fenster des verwendeten Leitelektrolyten ($\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ist keine Reduktion der Komplexe möglich. Alle Komplexe können mehrmals oxidiert werden. Die Anzahl der Oxidationsprozesse entspricht jedoch nicht der Anzahl der Rutheniumvinyl-substituierten Phenylringe im Tetraphenylethen. Bei dem zweifach substituierten **KT-E** wird nur eine reversible Oxidationswelle beobachtet, während das einfach substituierte **KT-mono** zwei deutlich separierte elektrochemische Prozesse im Cyclovoltammogramm zeigt. Die erste der beiden Oxidationswellen weist eine hohe Reversibilität auf. Die r -Werte nehmen mit steigender Vorschubgeschwindigkeit geringfügig ab. Auch die elektrodenkinetischen Parameter ΔE_p ($= |E_{p,f} - E_{p,r}|$), $\delta E_{p,f}$ ($= |E_{p,f} - E_{p,f/2}|$) sowie die Peakstromfunktion ($i_{p,f} \cdot v^{-1/2}$) zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit. Die Varianz der ΔE_p -Werte ist deutlich stärker und bleibt auch nach Korrektur des unkompensierten, inneren Widerstands R_I erhalten.^{vi} Die Abhängigkeit der $\delta E_{p,f}$ -Werte von der Vorschubgeschwindigkeit v wird durch die R_I -Korrektur stark abgeschwächt. Wie in Abschnitt 2.3.1 auf Seite 67 ausgeführt, kann dieses Verhalten ($\Delta E_p = f(v)$) direkt auf eine verlangsamte Elektronentransferkinetik zurückgeführt werden. Die Abhängigkeit des Reversibilitätskoeffizienten sowie der Halbwertsbreite ($\delta E_{p,f}$) von der Vorschubgeschwindigkeit sind ein Indiz für einen etwas erniedrigten Durchtrittsfaktor $\alpha < 0,5$. Die erste Oxidationswelle von **KT-mono** zeigt damit quasireversibles Verhalten. Von den elektrodenkinetischen Parametern bis hin zum Halbstufenpotential ist sie nahezu identisch mit der ebenfalls einfach Rutheniumvinyl-substituierten Diphenylethen-Verbindung **KS-mono** (Tab. 2.21 auf Seite 70).

Die zweite Oxidationswelle von **KT-mono** ist im Gegensatz zur ersten chemisch nicht vollständig reversibel. Die r -Werte nehmen mit steigender Vorschubgeschwindigkeit deutlich zu. Das ist kennzeichnend für einen langsamen, chemischen Folgeprozess, welcher sich nur bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten bemerkbar macht. Die elektrodenkinetischen Parameter sind vergleichbar zu denen der ersten Oxidationswelle, so dass auch hier von einer verlangsamten Elektronentransferkinetik ausgegangen werden kann. Die zweite Oxidationswelle ist demnach partiell reversibel. Die $\delta E_{p,f}$ -Werte können vor allem

^{vi}Durch Vergleich mit dem internen Standard $\text{Fc}^*/\text{Fc}^{*+}$ siehe Abschnitt 2.3.1 auf Seite 67.

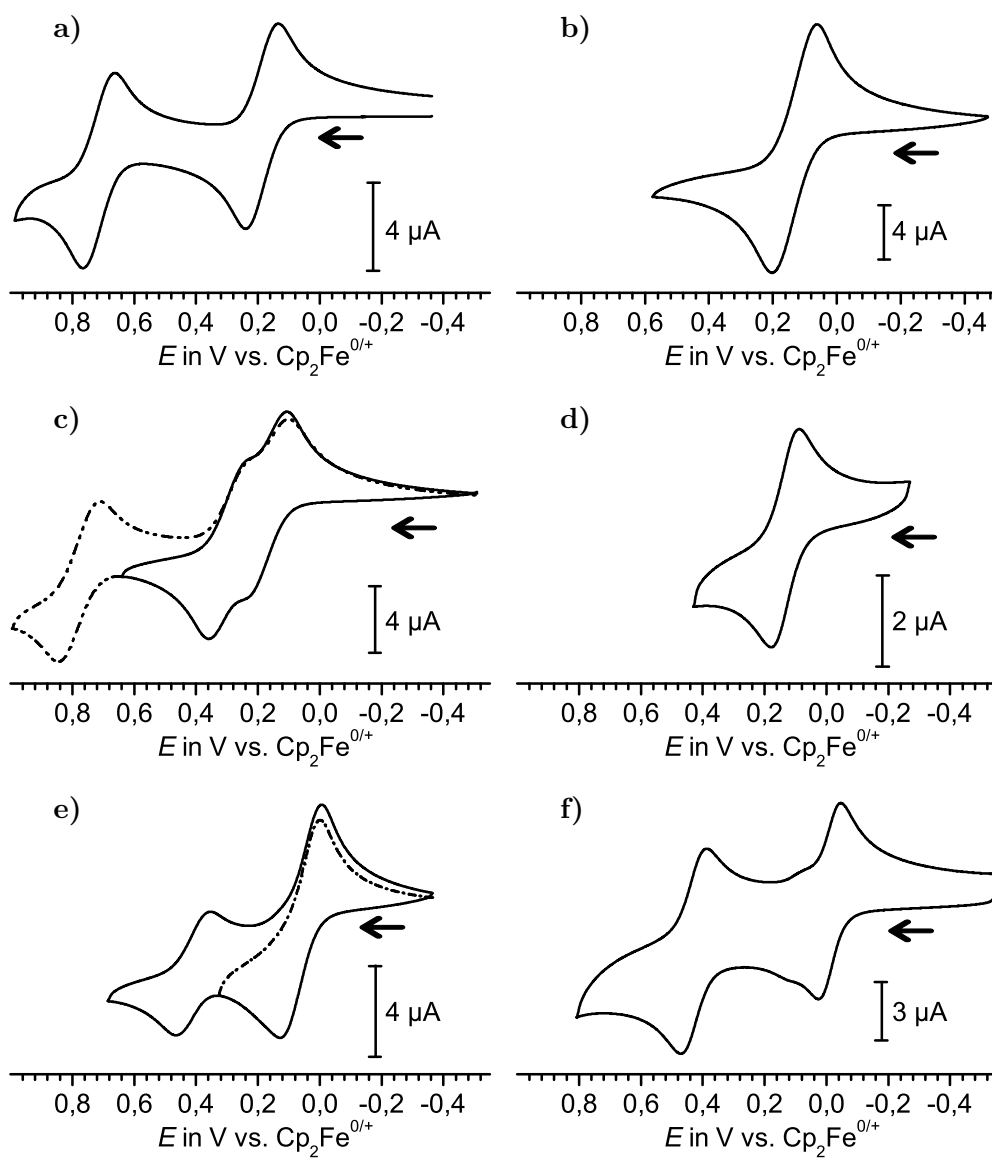


Abbildung 4.6.: Cyclovoltammogramme von *KT-mono* (a), *KT-E* (b), *KT-gem* (c), *KT-Z* (d), *KT-tri* (e) und *KT-tetra* (f), jeweils bei $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ und gegen Fc/Fc^{+} in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

zur Bestimmung der Zahl der Elektronen herangezogen werden, welche pro Molekül übertragen werden. Der Wert für einen ideal Nernstschen, reversiblen elektrochemischen Prozess liegt bei $\delta E_{p,f} = 57/n$ mV (Abschnitt 2.3.1 auf Seite 67). Die bei **KT-mono** gemessenen, R_f -kompensierten Werte entsprechen mit 60 mV (bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten: $v = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) sehr gut den theoretisch erwarteten Werten für einen Einelektronenprozess. Auch bei der zweiten Oxidation trifft dies zu ($\delta E_{p,f} = 64$ mV).

Bei **KT-E** und **KT-Z** wird nur eine reversible Oxidationswelle beobachtet. Eine zusätzliche, irreversible Oxidation wird am Rand des elektrochemischen Fensters beobachtet. Eine genauere Bestimmung des Potentials der irreversiblen Oxidation von $E_{p,f} = 890$ mV ist nur bei **KT-Z** mithilfe der *Square-Wave*-Voltammetrie möglich. Beim zweifach substituierten **KT-E** lässt die Existenz von nur einer Oxidationswelle nicht den Schluss zu, dass die Verbindung nur einmal oxidiert wird. Wie **KS-E** wird auch **KT-E** in zwei aufeinander folgenden Einelektronen-Oxidationsschritten oxidiert. Der Beleg für diese Aussage wird in den nachfolgenden Abschnitten angetreten. Die Oxidationspotentiale der beiden Verbindungen **KT-Z** und **KT-E** sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. Das ist im Einklang mit dem in der Literatur beschriebenen Verhalten, sowohl für die Oxidation als auch für die Reduktion.^{367,368,402} In den folgenden Abschnitten beschriebene Experimente werden zeigen, dass, genau wie bei **KS-Z** auch, oxidierte Formen von **KT-Z** (bzw. **KT-E**) einer elektrokatalytischen Isomerisierung unterliegen. In den Voltammogrammen der (*Z*)-Verbindung weist lediglich eine kleine Präwelle bei 25 mV (im *Square-Wave*-Voltammogramm) darauf hin, dass noch weitere (elektro-)chemische Prozesse stattfinden. Das Potential einer solchen Präwelle steht nicht in direktem Zusammenhang mit den Oxidationspotentialen, da die Konzentrationsverhältnisse und damit auch die kinetischen Parameter über die Nernst-Gleichung berücksichtigt werden müssen und zu einer Verschiebung der Peaks gegenüber dem thermodynamischen Wert führen.^{200,202} Die Unterschiede in den ΔE_p und den $\delta E_{p,f}$ -Werten sind Folge dieses zusätzlichen Prozesses. Auch die verringerten Reversibilitätskoeffizienten im Vergleich zu **KT-E** gehen auf die elektrokatalytische Isomerisierung zurück. Die Messung eines *Square-Wave*-Voltammogramms bestätigt dies. Es werden keine Peaks gefunden welche auf das (*Z*)-Isomer hinweisen. Auch die Zugabe von weiterer, neuer (*Z*)-Verbindung hat keine Veränderung im *Square-Wave*-Voltammogramm zur Folge. Eine Überlagerung der Voltammogramme von **KT-E** und dem von frisch zugegebenem **KT-Z** führt zu identischen Messkurven.

Tabelle 4.10.: Oxidationspotentiale und elektrodenkinetische Parameter der untersuchten Komplexverbindungen; $r = \frac{i_{p,r}}{i_{p,f}}$; $\Delta E_p = |E_{p,f} - E_{p,r}|$; $\delta E_{p,f} = |E_{p,f} - E_{p,f/2}|$; Werte in Klammern entsprechen den widerstandskorrigierten Werten.

	1. Oxidationswelle							
	v	$E_{1/2}$	r	ΔE_p		$\delta E_{p,f}$		$i_{p,f} \cdot v^{-1/2}$
	in mV s^{-1}	in mV		in mV		in mV		in $\mu\text{A} \cdot \text{mV}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$
KT-mono	20	185	0,97	90	(70)	59	(60)	0,473
	50	185	0,95	93	(77)	64	(63)	0,479
	100	186	0,93	105	(87)	67	(67)	0,493
	200	189	0,94	134	(97)	74	(73)	0,479
	500	192	0,94	158	(113)	87	(72)	0,457
	1000	195	0,95	195	(140)	95	(83)	0,432
	2000	198	0,95	246	(155)	107	(88)	0,407
KT-E	50	132	1,01	98	(35)	66	(45)	0,739
	100	132	1,01	115	(38)	70	(45)	0,722
	200	133	0,99	146	(37)	81	(58)	0,695
	500	136	0,98	184	(40)	95	(62)	0,659
	1000	138	0,96	215	(43)	99	(60)	0,633
	2000	147	0,96	269	(49)	116	(63)	0,591
KT-Z	20	136	0,85	74	(42)	60	(56)	0,186
	50	135	0,89	72	(44)	59	(57)	0,174
	100	134	0,88	79	(36)	58	(50)	0,168
	200	134	0,83	86	(34)	62	(49)	0,176
	500	136	0,87	116	(26)	64	(44)	0,161
	1000	138	0,81	157	(20)	70	(40)	0,157
	2000	143	0,73	229	(20)	84	(42)	0,144
KT-gem	50	232	1,02	212	(181)	163	(153)	0,583
	100	237	0,99	229	(176)	167	(161)	0,565
	200	232	0,99	251	(191)	172	(162)	0,550
	500	245	0,97	282	(180)	184	(160)	0,534
	1000	257	0,94	323	(177)	193	(159)	0,512
KT-tri	20	60	1,04	77	(48)	52	(49)	0,460
	50	60	1,02	78	(63)	54	(55)	0,444
	100	57	1,02	90	(73)	58	(54)	0,433
	200	60	0,99	109	(83)	60	(58)	0,407
	500	66	1,01	141	(99)	74	(66)	0,392
	1000	69	0,99	175	(118)	84	(71)	0,372
	2000	82	0,99	210	(138)	95	(83)	0,360
KT-tetra	500	-2	1,03	101		55		

Tabelle 4.11.: Oxidationspotentiale und elektrodenkinetische Parameter der zweiten Oxidationswellen der untersuchten Komplexverbindungen; $r = \frac{i_{p,r}}{i_{p,f}}$; $\Delta E_p = |E_{p,f} - E_{p,r}|$; $\delta E_{p,f} = |E_{p,f} - E_{p,f/2}|$; Werte in Klammern entsprechen den widerstandskorrigierten Werten.

2. Oxidationswelle								
	v	$E_{1/2}$	r	ΔE_p		$\delta E_{p,f}$		$i_{p,f} \cdot v^{-1/2}$
	in mV s^{-1}	in mV		in mV		in mV		in $\mu\text{A} \cdot \text{mV}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$
KT-mono	50	711	0,74	90	(98)	64	(75)	0,474
	100	714	0,86	104	(102)	67	(76)	0,473
	200	720	0,92	130	(101)	73	(74)	0,462
	500	726	0,92	150	(112)	82	(74)	0,438
	1000	734	0,92	183	(134)	88	(87)	0,418
	2000	744	0,94	234	(149)	100	(85)	0,393
KT-gem	50	777	0,63	112	(81)	76	(66)	0,516
	100	778	0,83	112	(59)	68	(63)	0,397
	200	775	0,84	135	(75)	72	(62)	0,408
	500	795	0,91	148	(46)	76	(53)	0,358
	1000	816	0,85	183	(37)	84	(49)	0,328
	2000	853	0,91	222	(27)	92	(36)	0,279
KT-tri	20	403	1,19	78		56		0,165
	50	401	1,25	73		50		0,146
	100	399	1,27	79		51		0,142
	200	407	1,26	94		53		0,137
	500	415	1,31	105		55		0,127
	1000	417	1,37	131		58		0,119
KT-tetra	2000	437	1,34	144		60		0,113
	500	440	0,81	107		61		

Anhand der elektrodenkinetischen Parameter lässt sich die Existenz von zwei aufeinander folgenden Oxidationsprozessen belegen. Die ΔE_p - und $\delta E_{p,f}$ -Werte sind mit 38 mV bzw. 45 mV bei $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, kleiner als dies für einen Einelektronenprozess zu erwarten ist ($\Delta E_p = 59 \text{ mV}$ und $\delta E_{p,f} = 57 \text{ mV}$). Aus dem ΔE_p -Wert lässt sich $\Delta E_{1/2}$ zu ca. -20 mV ableiten (Fußnote ix auf Seite 73). Eine negative Halbstufenpotentialaufspaltung bedeutet, dass der zweite Oxidationsprozess bei niedrigerem Potential als der erste erfolgt. Dies ist für Tetraphenylethene und ähnliche organische Verbindungen kein unübliches Verhalten.^{368,379,380,403} Da sich diese Werte jedoch auf die R_f -kompensierten Daten beziehen, was eine relativ hohe Unsicherheit zur Folge hat, muss eine Simulation die genaue Halbstufenpotentialaufspaltung klären. Die Peakstromfunktion nimmt auch bei **KT-E** mit steigender Vorschubgeschwindigkeit deutlich ab, so dass wiederum wie

bei **KT-mono** von einem verlangsamten Elektronentransfer ausgegangen werden muss. In Verbindung mit den geringfügig sinkenden Reversibilitätskoeffizienten $r \approx 1,0$ mit steigender Vorschubgeschwindigkeit, kann für **KT-E** (bzw. **KT-Z**) quasireversibles Verhalten festgestellt werden.

Für die dritte, zweifach substituierte Verbindung, **KT-gem**, können eindeutig drei elektrochemische Prozesse identifiziert werden. Die ersten beiden sind im Gegensatz zu **KT-E** deutlich separiert. Die Abschätzung nach Richardson und Taube ergibt aus den Werten $\Delta E_p \approx 180$ mV und $\delta E_{p,f} \approx 160$ mV jeweils den gleichen Wert für $\Delta E_{1/2}$ von ca. 130 mV (Fußnote ix auf Seite 73). Es werden nur geringfügige Abweichungen der elektrodokinetischen Parameter vom Idealverhalten beobachtet. Wie bei den anderen Verbindungen nehmen aber auch bei **KT-gem** sowohl die Peakstromfunktion als auch die r -Werte mit steigendem v ab. Der hohe Reversibilitätskoeffizient bei langsamem v ($r \approx 1,0$) zeigt die vollständige Reversibilität der ersten beiden Oxidationsprozesse an. Damit wird auch für die erste Oxidationswelle von **KT-gem** quasireversibles Verhalten konstatiert. Wie Abb. 4.6 auf Seite 247 zeigt, ist die dritte Oxidation von **KT-gem** nicht vollständig reversibel. Die mit steigender Vorschubgeschwindigkeit zunehmenden r -Werte bestätigen die Zuordnung zu einem partiell reversiblen Oxidationsprozess. Die Peakströme der dritten Oxidation sind in etwa vergleichbar mit einem Oxidationsprozess der ersten Kompositwelle. Ein verlässlicheres Maß für die Anzahl an übertragenen Elektronen sind jedoch auch hier die $\delta E_{p,f}$ -Werte. Sie liegen bei ≈ 70 mV (nicht R_I -kompensiert) was eindeutig auf einen Einelektronenprozess schließen lässt. Die Widerstandskorrektur ergibt für die zweite Oxidationswelle nur schlechte Resultate.

Die voltammetrischen Messungen an **KT-tri** zeigen wie auch **KT-gem** zwei Wellen mit unterschiedlichen Peakströmen. Die erste, intensivere Welle ist wieder aus mehreren Einelektronenübertragungsschritten zusammengesetzt. Die ΔE_p -Werte zeigen, auch wenn sie R_I -korrigiert werden, eine deutliche Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit, was eine Abschätzung der Halbstufenpotentialaufspaltung erschwert. Die $\delta E_{p,f}$ -Werte sind über den Bereich $20 \text{ mV} < v < 500 \text{ mV}$ relativ konstant und liegen bei in etwa 50 mV. Die Angabe von Richardson und Taube für $\delta E_{p,f}$ beschränkt sich jedoch auf die Werte oberhalb von 57 mV,²⁰⁴ so dass hier keine Aussage bezüglich der Aufspaltung der Halbstufenpotentiale möglich ist. Der $\delta E_{p,f}$ -Wert unterhalb des Wertes für einen idealen, Nernstschen Prozesses spricht jedoch ebenfalls, wie bei **KT-E**, für eine Halbstufenpotentialaufspaltung am oder unterhalb des statistischen Limits für vollständig isolierte Redoxzentren von 35,7 mV.^{118,201,217} Damit hat auch für **KT-tri** die zweite Oxidation ein niedrigeres Potential als die erste. Das ließ sich auch aus den cyclovoltammetrischen

Daten für **KT-tetra** ableiten, welche zum Vergleich (für $v = 500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) auch mit in Tab. 4.10 auf Seite 249 aufgenommen wurden. Die starke Abhängigkeit von ΔE_p von der Vorschubgeschwindigkeit spricht darüber hinaus für einen gehemmten Elektronentransfer. Auch die Peakstromfunktion nimmt bei einer Erhöhung von v um den Faktor 100 auf 78% des Ausgangswertes ab.

Die zweite Oxidation zeigt eine Zunahme des Reversibilitätskoeffizienten mit steigender Vorschubgeschwindigkeit. Er liegt allerdings durchgehend und deutlich oberhalb von 1,0. Dies ist auf eine Überlagerung der Wellen zurückzuführen. Eine solche Überlagerung dürfte eigentlich bei einer Halbstufenpotentialdifferenz zwischen erster und zweiter Oxidationswelle von 360 mV keine Einflüsse mehr haben. Sie lässt sich auf eine Anomalie in den elektrochemischen Eigenschaften zurückführen, welche später besprochen werden (Abschnitt 4.3.1.2 auf Seite 254). Auch bei der zweiten Oxidation von **KT-tri** wird aufgrund der Abhängigkeit der Peakstromfunktion von v und der ΔE_p -Werte ein verlangsamter Elektronentransfer und damit ein quasireversibles Verhalten aller Oxidationswellen festgestellt. Der Durchtrittsfaktor scheint aufgrund der Konstanz der r -, und $\delta E_{p,f}$ -Werte nahezu 0,5 zu sein. Aus den $\delta E_{p,f}$ -Werten lässt sich zudem ablesen, dass es sich bei der zweiten Welle um eine Einelektronen-Oxidation handeln muss.

Die Halbstufenpotentialaufspaltung $\Delta E_{1/2}$ zwischen erster und zweiter Welle der Verbindungen mit mehreren Oxidationswellen beträgt 530 mV für **KT-mono** und 540 mV für **KT-gem**. Bei diesen beiden Verbindungen wird jeweils eine Oxidationswelle mehr beobachtet als Rutheniumvinyl-Substituenten vorhanden sind. Bei **KT-tri** mit $\Delta E_{1/2} = 360 \text{ mV}$ und **KT-tetra** ($\Delta E_{1/2} = 440 \text{ mV}$) sind die Werte deutlich niedriger.

4.3.1.1. Digitale Simulation der Cyclovoltammogramme

Für die Simulation der Cyclovoltammogramme wurde zunächst wiederum angenommen, dass die Diffusionskoeffizienten der unterschiedlich oxidierten Formen einander gleich sind.^{vii} Dieses Kriterium wurde im Verlauf der Simulation aufgehoben. Bei **KT-E** wurde bereits unter der oben genannten Vereinfachung eine exzellente Übereinstimmung über alle Vorschubgeschwindigkeiten erhalten. Eine freie Anpassung wäre daher nur kosmetischer Natur und wurde unterlassen. Die gute Übereinstimmung der durch digitale Simulation erhaltenen Cyclovoltammogramme mit dem Experiment ist anhand der Darstellung in Abb. 4.7 auf der nächsten Seite gut zu erkennen. Die durch digitale Simulation ermittelten Werte sind in Tab. 4.12 auf Seite 254 zusammengefasst.

^{vii}Zur Begründung dieser Annahme und der sich daraus ergebenden Konsequenzen sei auf Abschnitt 2.3.1.1 auf Seite 75 verwiesen.

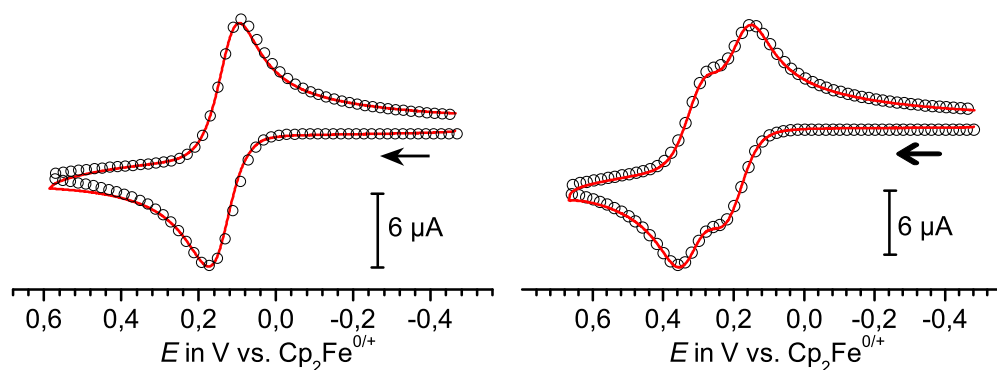


Abbildung 4.7.: Vergleich von simulierten (schwarze Kreise) und gemessenen Cyclovoltammogrammen (rot) der Komplexverbindungen **KT-E** (links) und **KT-gem** (rechts), bei $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ gegen Fc/Fc^{+} in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{NBu}_4\text{PF}_6$ $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Bei beiden Verbindungen mussten keine chemischen Folgereaktionen zur Simulation der Cyclovoltammogramme mit einbezogen werden. Die Redoxprozesse dieser Verbindungen sind demzufolge über den untersuchten Bereich an Vorschubgeschwindigkeiten chemisch vollständig reversibel. Anhand des Verlaufs der Reversibilitätskoeffizienten mit der Vorschubgeschwindigkeit wurde eine gehemmte Elektrodenkinetik diagnostiziert. Die Werte der Elektronentransfergeschwindigkeit k_s bestätigen den quasireversiblen Charakter der Wellen. Quasireversibilität wird im Bereich $10^{-1} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} > k_s > 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ angenommen.²⁰¹ Die Einflüsse der Durchtrittsfaktoren α auf die Reversibilitätskoeffizienten werden für **KT-E** ebenfalls bestätigt. Bei **KT-gem** ist der Verlauf wohl eher, wie bei **KS-cyclo**, auf die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Spezies zurückzuführen.

Die Diffusionskoeffizienten der Verbindungen sind einander sehr ähnlich und ändern sich auch infolge Oxidation nur geringfügig, was gut mit den erwarteten Ergebnissen übereinstimmt.^{213,216} Auch innerhalb der drei zweifach substituierten Verbindungen (inklusive **KS-E**) sind aufgrund der vergleichbaren Größe der Moleküle keine Unterschiede der Diffusionskoeffizienten zu erwarten. Die Simulationen bestätigen diesen Trend. Die Halbstufenpotentialdifferenz von erster und zweiter Oxidation von **KT-gem** stimmt mit $\Delta E_{1/2} = 135 \text{ mV}$ sehr gut mit den aus ΔE_p und $\delta E_{p,f}$ abgeschätzten Werten überein. Sie ist deutlich größer als die von **KT-E** mit lediglich $\Delta E_{1/2} = 40 \text{ mV}$. Hier stimmt die Abschätzung aus ΔE_p nicht gut mit dem Wert der digitalen Simulation überein. Die zweite Oxidation hat ein höheres Oxidationspotential als die erste. Die Differenz liegt knapp oberhalb des statistischen Limits von $\Delta E_{1/2} = 35,7 \text{ mV}$ für den Fall zweier, nicht

4. Kommunikation über Rutheniumvinyl-substituierte Tetraphenylethene

miteinander wechselwirkenden Redoxzentren. Sie ist jedoch auch kleiner als der Wert von **KS-E** ($\Delta E_{1/2} = 49$ mV).

Tabelle 4.12.: Ergebnisse der digitalen Simulation der Cyclovoltammogramme von **KT-E** und **KT-gem**, jeweils für die Reaktionen $A \rightarrow [A]^{+} + e^{-}$ und $[A]^{+} \rightarrow [A]^{2+} + e^{-}$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{NBu}_4\text{PF}_6$ $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; Werte von Fc/Fc^{+} sind Lit.:^{207,214} entnommen.

	1. Oxidation			2. Oxidation			$\Delta E_{1/2}$ in mV	K_c
	$E_{1/2}^{0/+}$	α	k_s	$E_{1/2}^{+/2+}$	α	k_s		
	in mV		in $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	in mV		in $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$		
KT-E	108	0,33	$3,02 \times 10^{-2}$	148	0,70	$1,83 \times 10^{-2}$	40	$2,11 \times 10^{-1}$
KT-gem	185	0,51	$2,11 \times 10^{-2}$	320	0,59	$1,83 \times 10^{-2}$	135	$1,92 \times 10^2$
KS-E	66	0,37	$9,28 \times 10^{-3}$	115	0,65	$7,00 \times 10^{-3}$	49	7,11
Fc/Fc^{+}	0	0,3-0,4	$1,6 \times 10^{-2}$					

	Parameter der Spezies in Lösung					
	$c_{init,A}$	D_0^A	$D_0^{[A]^{+}}$	$D_0^{[A]^{2+}}$	$\gamma^{[A]^{+}/A}$	$\gamma^{[A]^{2+}/[A]^{+}}$
	in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$		
KT-E	$5,7 \times 10^{-4}$	$1,12 \times 10^{-5}$	$1,12 \times 10^{-5}$	$1,12 \times 10^{-5}$	1,00	1,00
KT-gem	$5,0 \times 10^{-4}$	$1,34 \times 10^{-5}$	$1,20 \times 10^{-5}$	$1,53 \times 10^{-5}$	0,90	1,28
KS-E	$4,0 \times 10^{-4}$	$1,50 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^{-5}$	$1,53 \times 10^{-5}$	1,00	1,02
Fc/Fc^{+}		$2,25 \times 10^{-5}$	$1,92 \times 10^{-5}$		0,85	

4.3.1.2. Abhängigkeit der Voltammogramme von der Leitsalzkonzentration

Es ist nicht möglich eine adäquate Beschreibung für das Redoxverhalten von **KT-tri** und **KT-tetra** zu finden. Die Abbildungen der Voltammogramme von **KT-tetra** zeigen (Abb. 4.6 auf Seite 247), dass bei ca. 80 mV ein zusätzlicher elektrochemischer Prozess mit einem im Vergleich zum Hauptprozess verminderten Stromfluss beobachtet wird. Auch bei **KT-tri** wird ein vergleichbares Verhalten beobachtet. Geraldo *et al.* machten für die Reduktion von **TPE** in DMF/ NBu_4BF_4 ähnliche Beobachtungen.¹²¹ In dieser Arbeit wurde auch die Abhängigkeit der Voltammogramme des **TPE** von der Leitsalzkonzentration untersucht. Wird bei **KT-tetra** die Leitsalzkonzentration variiert, werden gravierende Abweichungen vom Verhalten in Abb. 4.6 auf Seite 247 beobachtet. Dazu wurde in einer Versuchsreihe zu einer Lösung mit der relativ niedrigen Leitsalzmenge von 50 mg auf 7,3 mL (entsprechend $0,23 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) begonnen und diese schrittweise durch Zugabe von 50 mg-Portionen an weiterem Leitsalz erhöht. Ab dem Punkt der üblicherweise eingesetzten Leitsalzmenge (200 mg) wurde in 100 mg Schritten zugegeben und ab 400 mg in 200 mg Schritten bis auf 1000 mg NBu_4PF_6 erhöht. Die sich

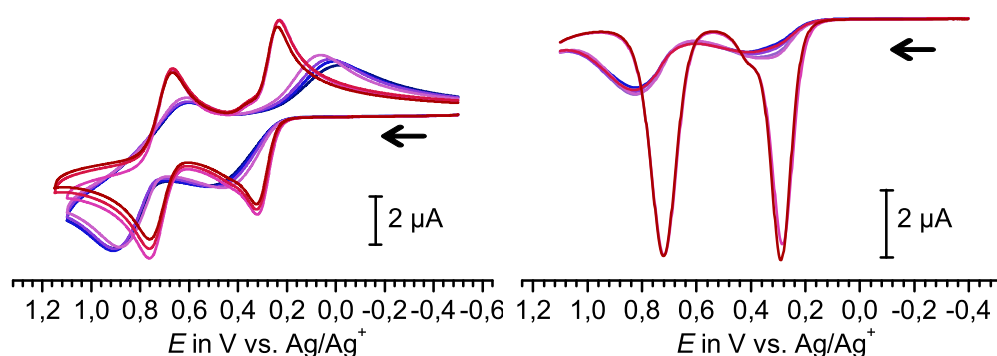


Abbildung 4.8.: Cyclovoltammogramme (*links*) und *Square-Wave*-Voltammogramme (*rechts*) von **KT-tetra** ($0,59 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) bei verschiedenen Leitsalzkonzentrationen (90, 140, 190, 280, 370 und $470 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; Zunahme von blau nach rot) $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (*Square-Wave* ohne $280 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$).

daraus ergebenden Veränderungen der Voltammogramme sind Abb. 4.8 zu entnehmen. Den hohen Widerständen der Lösungen mit niedrigen Leitsalzkonzentrationen wurde durch Verwendung der im System des verwendeten Potentiostaten integrierten Korrektur des internen Widerstands Rechnung getragen. Anstatt der von Geraldo verwendeten Mikroelektrode wurde die standardmäßig eingesetzte Platin-Arbeits Elektrode mit einer Oberfläche von $2,56 \text{ mm}^2$ eingesetzt, weshalb die Ergebnisse schon bei $50 \text{ mg NBu}_4\text{PF}_6$ starke Abweichungen zeigen und deshalb nicht in die Abbildung mit aufgenommen sind. Die Messungen sind nicht referenziert, da die Zugabe von $\text{Fc}^*/\text{Fc}^{*+}$ oft zu zusätzlichen Verzerrungen der Wellen führt, und eine Referenzierung für die hier betrachteten eher qualitativen Ergebnisse nicht notwendig ist.

Schon bei der üblichen Konzentration des Leitelektrolyten von $\approx 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ werden deutliche Abweichungen beobachtet, welche sich aufgrund der im Vergleich zu Abb. 4.6 auf Seite 247 geringfügig höheren Konzentration an **KT-tetra** ($c = 0,59 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) ergeben. Wie der Blick auf die gemessenen Ströme zeigt, entspricht diese Konzentration an Analyt den anderen Messungen in dieser Arbeit. Die Effekte können also nicht auf eine künstlich überhöhte Menge an Analyt zurückgeführt werden. Geraldo *et al.* verwendeten für ihre Untersuchungen deutlich höhere Analytkonzentrationen von $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Beide Oxidationswellen sind bis zu einer Leitsalzkonzentration von $190 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ extrem breit. Die ΔE_p -Werte sind ungewöhnlich hoch (510 mV bei $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) und nehmen kontinuierlich ab (400 mV bei $190 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$). Die Vorwärtswelle zeigt eine Aufspaltung in zwei Oxidationsprozesse, welche in der Abbildung der *Square-Wave*-Messung noch

eindeutiger zutage tritt. Auch für die zweite Oxidationswelle wird dies in geringerem Umfang beobachtet. Wird die Menge an NBu_4PF_6 auf das dreifache der üblichen Menge erhöht ($280 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), wird eine abrupte Änderung der Gestalt der Cyclovoltammogramme beobachtet. Die erste Welle weist niedrigere ΔE_p -Werte von 90 mV auf, und dieser Wert ist nicht mehr abhängig von einer weiteren Zugabe an NBu_4PF_6 . Dieses Verhalten wird von Geraldo *et al.* auf Ionenpaarung zurückgeführt.¹²¹ Starke Ionenpaarung zwischen dem Dianion von Tetraphenylethen mit dem Kation des Leitelektrolyten führt normalerweise zu einer starken Stabilisierung des Dianions im Vergleich zum schwächer assoziierten Radikalanion.^{404–408} Dadurch werden für die Radikalanionen sehr hohe Disproportionierungskonstanten beobachtet, welche eine Isolierung und Charakterisierung des Monoanions lange erschwerten. Bei der voltammetrischen Messung von **KT-tetra** mit hohen Leitsalz- bzw. niedrigen Analytkonzentrationen führt diese hohe Neigung zur Disproportionierung zu hohen Peakströmen beim ersten Oxidationspotential. Gebildetes Radikalkation disproportioniert zum Dikation und zur Neutralverbindung, welche ihrerseits bei diesem Potential sofort wieder oxidiert wird. Am Oxidationspotential des Radikalkations ($E_{1/2}^{+/2+} \approx 80 \text{ mV}$ laut *Square-Wave-Voltammogramm*) wird nur noch ein geringer Strom aufgrund der zunehmenden Verarmung der Diffusionsschicht an Neutralverbindung und Radikalkation beobachtet. Die Konzentration an Radikalkation geht im Quadrat in die Disproportionierungskonstante ein, so dass sich in der Diffusionsschicht im Verlauf der Elektrolyse das Gleichgewicht zunehmend auf die Seite des Radikalkations verschiebt. Dadurch kann dann, auch bei hohen Leitsalzkonzentrationen eine separate Oxidationswelle des Radikalkations zum Dikation beobachtet werden. Das Potential von 80 mV ist aber nicht verlässlich und hängt über die Nernst-Gleichung stark von der Lage des Gleichgewichts und den Konzentrationsverhältnissen in der äußeren Helmholtzschicht ab. Die weiteren Effekte bei einer Erhöhung der Leitsalzkonzentration auf $470 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, wie die Abnahme der Peakströme, sind wie von Geraldo *et al.* ausgeführt,¹²¹ auf eine zunehmende Viskosität der Lösung, und eine sich daraus ergebende, gehemmte Diffusion zurückzuführen.

Die Abweichungen im Cyclovoltammogramm von **KT-tetra** und **KT-tri** sind also eindeutig auf Ionenpaarung zurückzuführen. Eine digitale Simulation dieses Verhaltens erfordert die Assoziationskonstanten der beiden Kationen mit dem Gegenion. Zusätzlich ist sie abhängig von der Konzentration an Gegenion in der Helmholtzschicht, welche aufgrund von Migration jedoch nicht eindeutig bestimmbar ist. Für die spektroelektrochemischen Messungen ist dieses Verhalten weitestgehend ohne Konsequenz. Eine Verwendung der üblichen Verfahrensweise für die Berechnung der Konzentrationen während

der spektroelektrochemischen Messungen mithilfe der Komproportionierungskonstante verbietet sich jedoch aufgrund dieses Verhaltens für $[KT-tetra]^{+}$ und $[KT-tri]^{+}$.

4.3.2. IR-spektroelektrochemische Untersuchungen

Das hohe Maß an Reversibilität der elektrochemischen Prozesse erlaubt die Charakterisierung der *in situ* generierten Formen mithilfe IR- und UV/Vis/NIR-spektroelektrochemischer Methoden. Die Ergebnisse der IR-spektroelektrochemischen Messungen in CH_2Cl_2/NBu_4PF_6 sind in den Abbildungen Abb. 4.9 auf der nächsten Seite, Abb. 4.10 auf Seite 259 und Abb. 4.11 auf Seite 264 graphisch dargestellt. Hier sind jeweils auch die Spektren der sechsten Rutheniumvinyl-Verbindung **KT-tetra** dargestellt. In Tab. 4.13 auf Seite 261 sind die Werte tabellarisch zusammengefasst. Alle aufgrund der Cyclovoltammogramme erwarteten Redoxprozesse können beobachtet und den Spektrenscharen zugeordnet werden. Bis auf **KT-mono** können die einzelnen Redoxprozesse jedoch nicht vollständig getrennt voneinander beobachtet werden. Es werden mehr oder minder stark überlappende Spektren von zumeist drei unterschiedlichen Spezies beobachtet.

Die einfachste, für die anderen Tetraphenylethen-Komplexe prototypische Verbindung **KT-mono** zeigt bei der Oxidation eine deutliche Blauverschiebung der Carbonylbande von 56 cm^{-1} . Das ist gut vergleichbar mit dem Shift bei **KS-mono**, welcher ebenfalls 56 cm^{-1} beträgt. Er ist Ausdruck einer Oxidation des Rutheniumvinyl-Komplexes. Der hohe Anteil des organischen, ungesättigten Liganden am *HOMO* führt zu einer Verringerung des üblicherweise beobachteten Carbonylshifts für eine Oxidation am Rutheniumzentrum von ca. 130 cm^{-1} .^{viii} Im Zuge der zweiten Oxidation erfährt das Rutheniumvinyl-Zentrum einen deutlich geringeren Verlust an Elektronendichte ($\Delta\nu_{CO} = 20\text{ cm}^{-1}$). Die zweite Oxidation ist, wie anhand der cyclovoltametrischen Daten erwartet, im Gegensatz zur ersten Oxidation nicht vollständig reversibel. Die dikationische Spezies hat eine sehr geringe Halbwertszeit, und zerfällt noch während des Experiments, daher kann sie nicht vollständig erzeugt werden.

Der hohe Anteil des Tetraphenylethen-Liganden bei der Oxidation kann im Gegensatz zu **KS-mono** nicht anhand der $\nu_{C=C}$ -Schwingung festgemacht werden. Zwar wird für die zweifach oxidierte Stufe eine Bande bei 1634 cm^{-1} beobachtet, dieser Wert liegt jedoch deutlich blauverschoben zur nicht IR-aktiven $\nu_{C=C}$ -Schwingung des Tetraphenylethens, welche bei 1627 cm^{-1} beobachtet wird.^{ix} Dies ist nicht mit einer durch Oxidation des

^{viii}vergleiche Abschnitt 2.3.2.1 auf Seite 79 bzw. ^{6,219}

^{ix}eigene Messung des Raman-Spektrums von $[RuCl(CO)(PPh_3)_2]_4(\mu_4-(CH=CH-C_6H_4)_4(C=C))$

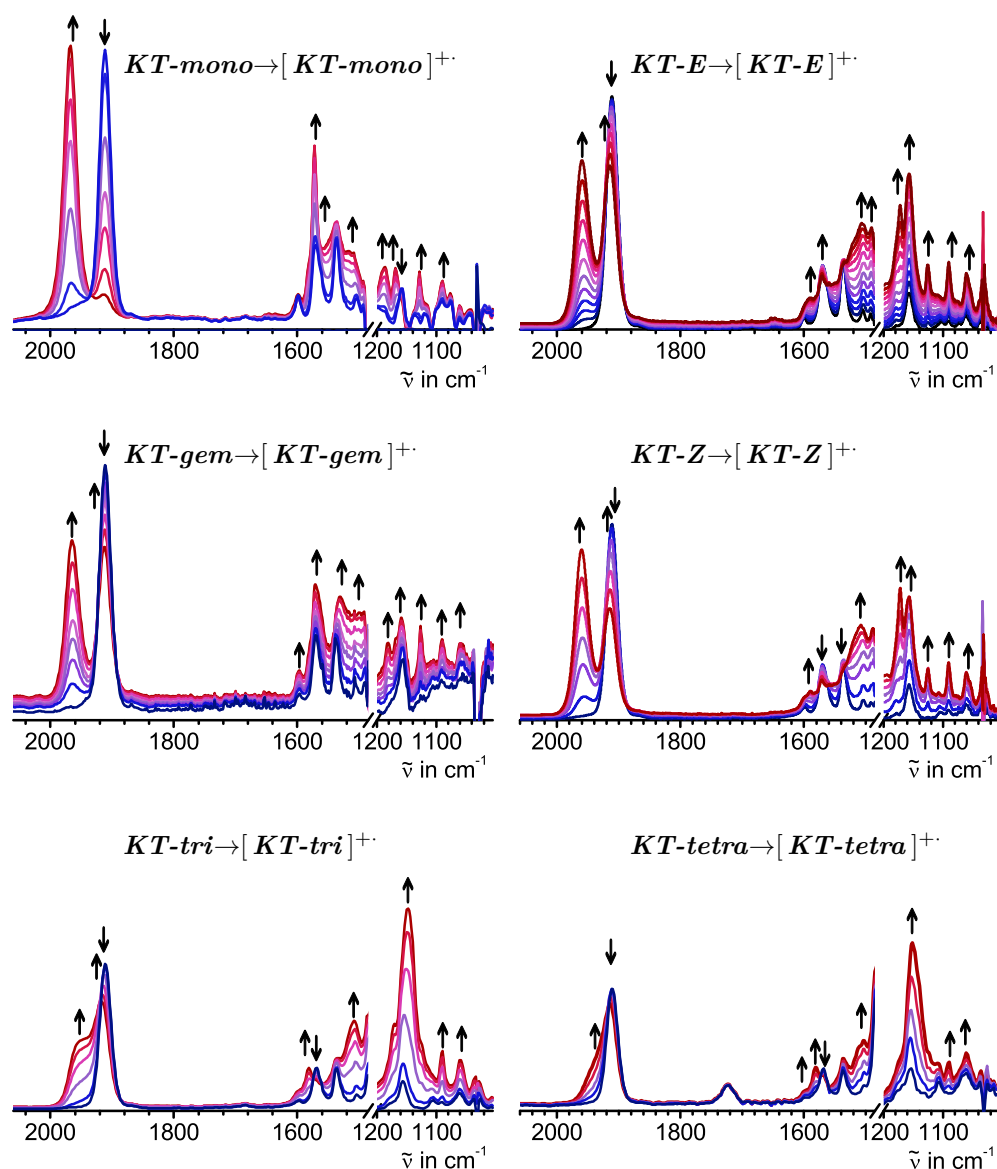


Abbildung 4.9.: Änderung der IR-Spektren von *KT-mono*, *KT-E*, *KT-gem*, *KT-Z*, *KT-tri* und *KT-tetra* bei der Oxidation zum jeweiligen Radikalkation in $\text{ClH}_2\text{CCH}_2\text{Cl}$ / NBu_4PF_6 $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

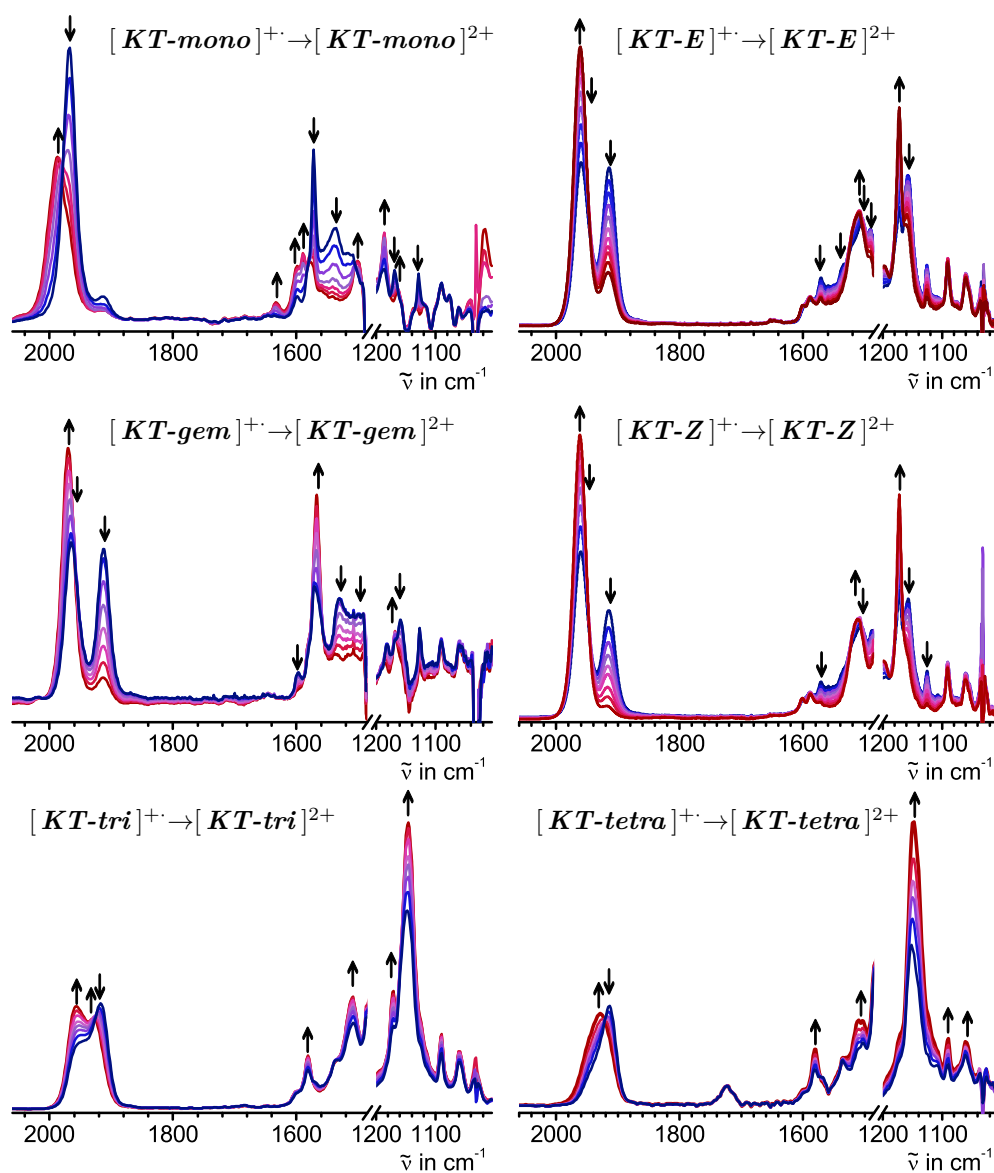


Abbildung 4.10.: Änderung der IR-Spektren von *KT-mono*, *KT-E*, *KT-gem*, *KT-Z*, *KT-tri* und *KT-tetra* bei der Oxidation der Radikalkationen zu den Dikationen in $\text{ClH}_2\text{CCH}_2\text{Cl} / \text{NBu}_4\text{PF}_6$ $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Tetraphenylethen-Liganden verursachten Verringerung der $C_e=C_e$ -Bindungsordnung vereinbar. Der Ursprung dieser Bande des Dikations ist unklar. Die weiteren $\nu_{C=C}, \delta_{C-H}$ -Banden zeigen das übliche Verhalten. Im Gegensatz zu **KS-mono** wird jedoch nicht nur eine intensive Bande beobachtet (Abb. 2.20 auf Seite 80). Die Unabhängigkeit der Schwingungen der unsubstituierten von denen des Rutheniumvinyl-substituierten Phenylrings führt dazu, dass die normalen Schwingungen des Tetraphenylethen-Gerüsts auch bei der einfachen Oxidation erhalten bleiben. Erst bei der zweiten Oxidation ändert sich das Muster vollständig. Im Bereich zwischen $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ wird nicht die markante Bande der (*E*)-Diphenylethene bei 1160 cm^{-1} beobachtet. Sie tritt zwar ebenfalls auf (bei 1169 cm^{-1}), hat jedoch eine deutlich geringere Intensität. Zusätzlich tritt wie bei **KS-mono** die Bande der $C_e\text{-Ph}$ -Streckschwingung bei 1186 cm^{-1} auf (vgl. **KS-mono**: $\tilde{\nu} = 1182\text{ cm}^{-1}$), was ein Zeichen einer reduzierten Symmetrie des Radikalkations ist.

Die Radikalkationen der zweifach substituierten Komplexe zeigen jeweils zwei Carbonylbanden. Aufgrund der niedrigen Disproportionierungskonstanten sind die Spektren stark durch die von Neutralverbindung und Dikation überlagert. Eine Diskussion der Verschiebungen ist daher erst nach Ermittlung der exakten Bandenpositionen durch eine nichtlineare Kurvenanpassung der Spektren möglich. Die Spektren der Dikationen sind jedoch frei von derartigen Überlagerungen und zeigen einen stärkeren ν_{CO} -Shift von 58 cm^{-1} für **KT-gem** gegenüber den beiden (*Z*)- und (*E*)-disubstituierten Verbindungen (50 cm^{-1} bzw. 51 cm^{-1}). Die Verschiebung bei **KT-E** ist demnach kleiner als bei $[\text{KT-gem}]^{+}$ und zeigt, dass die Ladungsdichte stärker über den Tetraphenylethen-Brückenliganden delokalisiert ist als bei **KT-gem**.

Wie bei den Diphenylethenen sind kaum Unterschiede zwischen den Spektren der (*E*)- und der (*Z*)-Verbindung erkennbar. Im Gegensatz zu **KS-E** und **KS-Z** sind jedoch kaum Änderungen der Spektren zu Beginn der Elektrolyse erkennbar, welche eine elektrokatalytische Isomerisierung des (*Z*)-Isomers nahe legen würden. Dies ist jedoch nicht auf ein Ausbleiben dieser Reaktion zurückzuführen. Es ist vielmehr Ausdruck der hohen Ähnlichkeit der Spektren von **KT-E** und **KT-Z**. Die Bande bei 1600 cm^{-1} zeigt keine eindeutige Verschiebung. Sie tritt sowohl bei $[\text{KT-E}]^{+}$ als auch bei $[\text{KT-E}]^{2+}$ als Schulter einer neuen Bande bei 1590 cm^{-1} auf. Die Bande bei 1570 cm^{-1} , welcher in Abschnitt 2.2.4.1 auf Seite 59 überwiegend Rutheniumvinyl- $\nu_{C=C}$ -Charakter zugeordnet wurde, bleibt auch für das Radikalkation nahezu unverändert und verschwindet erst bei zweifacher Oxidation vollständig. Für $[\text{KT-E}]^{2+}$ wird nur eine intensive Bande bei 1510 cm^{-1} beobachtet.

Tabelle 4.13.: Absorptionsmaxima der bei der *IR-SEC*-Messung beobachteten Schwingungsbanden; $\tilde{\nu}_{max}$ in cm^{-1} .

	ν_{CO}				$\nu_{C=C, vinyl}, \delta_{C-H}$			
	A	[A] ⁺	[A] ²⁺	[A] ³⁺	A	[A] ⁺	[A] ²⁺	[A] ³⁺
KT-mono	1911	1967	1987				1634 w	
					1599 w	1599 w	1599 w	
					1570 m	1571 s	1589 m	
					1535 m	1535 m	1578 m	
						1517 w		
					1504 w	1508 w	1501 m	
						$\delta_{C-H}, \nu_{C \simeq C}$		
						1186 m	1186 m	
					1159 m	1169 m	1163 m	
KT-E	1911	1914			1600 w	1590 w	1588 w	
		1960	1961		1569 m	1560 w	1572 w	
					1536 m			
					1505 w	1507 s	1510 s	
					1491	1491 w		
						$\delta_{C-H}, \nu_{C \simeq C}$		
							1198 w	
					1158 m	1157 s		
					1172 s	1172		
KT-Z	1911	1915			1598 w	1589 w	1601 w	
		1960	1962		1570 m	1571 m	1588 w	
					1537 m			
					1505 w	1508 w	1512 s	
						$\delta_{C-H}, \nu_{C \simeq C}$		
						1195 w	1198 w	
					1157 m	1157 s		
					1172 s	1172		
KT-gem	1911	1912			1596 w	1597 w		1588 w
		1965	1969	1978	1570 m	1571 s	1567 s	1580 m
					1539 m	1530 s	1539 w	
					1506 w	1507 w	1507 w	
						1499 w		
						$\delta_{C-H}, \nu_{C \simeq C}$		
						1181 m	1186 m	1186 m
					1156 m	1159 s	1168 m	1164 m
KT-tri	1911	1917	1929		1597 w	(1598)	1599 w	1599 w
		1950	1956	1964	1568 m	1582 m	1582 m	1582 m
					1535 m	1535 m		1541 w
					1504 w	1508 s	1508 s	1508 s
						$\delta_{C-H}, \nu_{C \simeq C}$		
						1171 sh	1171 m	1173 m
					1157 m	1148 vs	1146 vs	1146 s

Im Bereich der $\delta_{C-H}, \nu_{C\approx C}$ -Schwingungen des Radikalkations von **KT-E** sind zwei Banden zu erkennen. Dies ist wiederum auf die Anwesenheit von zweifach oxidiert Form in Lösung zurückzuführen. Die Bande des Radikalkations bei 1157 cm^{-1} zeigt nicht den hyperchromen Shift der für die (*E*)-disubstituierten Verbindungen üblicherweise beobachtet wird (vgl. **KS-E**, **KT-tri** und **KT-tetra**). Zusätzlich tritt bei $[\text{KT-E}]^{2+}$ eine Bande bei 1198 cm^{-1} auf. Sie ist deutlich blauverschoben gegenüber der Bande bei 1188 cm^{-1} von **KT-mono**. Sie entspricht eher der für $[\text{KS-cyclo}]^{2+}$ bei 1200 cm^{-1} beobachteten Schwingung. Bei der planaren (*E*)-Diphenylethen-Verbindung **KS-E** tritt sie nicht auf. Ihr Auftreten hier könnte Ausdruck einer verminderten Symmetrie aufgrund der stärkeren Rotation der Phenylringe sein. Die drei Banden bei 1090 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} und 1126 cm^{-1} gehen auf Methylgruppenschwingungen in den P^iPr_3 -Liganden zurück. Der beobachtete hyperchrome Shift für die Radikalkationen ist auf das gesteigerte Dipolmoment der Radikalkationen zurückzuführen.

Tabelle 4.14.: Absorptionsmaxima der bei der *IR-SEC*-Messung von **KT-tetra** beobachteten Schwingungsbanden; $\tilde{\nu}_{max}$ in cm^{-1} .

	ν_{CO}	$\nu_{C=C, vinyl}$					$\delta_{CH}, \nu_{C\approx C}$
A	1911	1597 w	1568 m	1537 m	1510 m	1503 vw	1153 m
$[\text{A}]^{+\cdot}$	1913		1582 m	1535 m	1512 s	1508 sh	1152 s
$[\text{A}]^{2+}$	1929		1582 m	1535 m	1510 s	1504 sh	1148 vs
$[\text{A}]^{3+\cdot}$	1929 1962		1580 m	1537 w	1512 w	1503 sh	1148 vs
$[\text{A}]^{4+}$	1965	1641 w	1582 m	1545 m		1503 w	1150 s

Die Verbindung **KT-gem** zeigt im Cyclovoltammogramm drei Oxidationen. Die ersten beiden Oxidationen sind aufgrund des Carbonylshifts wie bei **KT-E** metallzentrierten Oxidationen mit relativ hohem Brückenligandanteil zuzuordnen. Die dritte Oxidation ist, wie die zweite Oxidation von **KT-mono**, eine überwiegend am Brückenliganden-zentrierte Oxidation. Sie ist nicht vollständig reversibel. Es tritt eine Folgereaktion ein, die es unmöglich macht, das Triktion vollständig und rein zu generieren. Die Änderungen bei einfacher Oxidation der Verbindung sind weniger mit denen der anderen, zweifach substituierten Verbindungen vergleichbar. Sie ähneln sehr viel stärker denen von $[\text{KT-mono}]^{+\cdot}$. Alle Banden erfahren einen hyperchromen Shift bei einfacher Oxidation. Nur die Bande bei 1539 cm^{-1} wird um 9 cm^{-1} rotverschoben beobachtet. Beim Übergang zur zweifach oxidierten Form tritt nur noch eine definierte Bande bei 1567 cm^{-1} auf. Sie weist eine vergleichsweise hohe Intensität auf. Bei weiterer Oxidation verschiebt sie sich um 13 cm^{-1} blau und verliert stark an Intensität. Im Bereich von $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ werden auf der Stufe des Radikalkations $[\text{KT-gem}]^{+\cdot}$ zwei Banden bei 1181 cm^{-1} und

1159 cm⁻¹ beobachtet. Sie gehen auf die erniedrigte Symmetrie im Vergleich zu z.B. **KS-E** oder **KT-tetra** zurück. Sie haben wie bei den anderen beiden zweifach substituierten Verbindungen [**KT-E**]⁺ und [**KT-Z**]⁺ keine hohe Intensität. Im Gegensatz zu diesen wird bei **KT-gem** keine Bande bei 1199 cm⁻¹ beobachtet.

Die dreifach substituierte Verbindung **KT-tri** weist sowohl für das Mono- als auch für das Dikation ein Zweibandmuster im Bereich der Carbonyl-Streckschwingungen auf. Das Trikation hingegen zeigt nur eine CO-Bande. Die zusätzliche niederenergetische Schulter in den abgebildeten Spektren geht auf dikationische Spezies aufgrund einer unvollständigen Elektrolyse zurück. Die dritte Oxidation ist im Gegensatz zu **KT-gem** vollständig reversibel. Der Gesamtshift der Carbonylbande nach Oxidation zum Trikation beträgt 53 cm⁻¹. Dies entspricht einer vollständigen Oxidation aller drei Rutheniumvinyl-Redoxzentren. Die dritte Oxidation weist den üblichen, hohen Brückenligandanteil auf, zeigt aber auch die signifikante Beteiligung der Metalleinheiten. Die C=C-Valenzschwingungen zeigen ein in den beiden Verbindungen **KT-E** und **KT-Z** vergleichbares Verhalten. Die Bande bei 1568 cm⁻¹ verliert bei der ersten Oxidation an Intensität, während neue Banden bei 1582 cm⁻¹ und 1504 cm⁻¹ entstehen. Bei weiterer Oxidation zum Dikation setzt sich dieser Trend lediglich fort, es entstehen keine neuen Banden. Auch das Trikation zeigt im wesentlichen nur einen hypochromen Shift aller Banden. Das Spektrum des Trikations ist mit dem der vollständig oxidierten Verbindungen [**KT-E**]²⁺ und [**KT-Z**]²⁺ vergleichbar. Die Bande bei 1157 cm⁻¹ verschiebt sich bei der ersten Oxidation deutlich um 9 cm⁻¹ rot. Die weitere Oxidation hat nahezu keinen Einfluss auf die Schwingungsenergie. Es wird jedoch ein starker hyperchromer Shift beobachtet. Innerhalb der Tetraphenylethene tritt ein vergleichbares Verhalten nur noch bei **KT-tetra** auf. Auch hier wird eine hohe Bandenintensität beobachtet, welche die der vier Carbonylfunktionen bei weitem übertrifft. Erst beim Übergang zur dreifach oxidierten Stufe nimmt die Intensität der Bande, ohne sich weiter zu verschieben, bei beiden Verbindungen wieder ab. Bei den Diphenylethenen zeigt nur die (*E*)-disubstituierte Verbindung **KS-E** ein vergleichbares Verhalten. Diese Bande ist sehr empfindlich gegenüber Änderungen der Konfiguration der Doppelbindung.

Die Spektren von **KT-tetra** wurden nur zur Vervollständigung der Serie mit aufgenommen, ihre Beschreibung wurde bereits an anderer Stelle vorgenommen.^{86,374} Ihre oxidierten Formen zeigen im Prinzip das gleiche Verhalten wie die Kationen von **KT-tri**. Alle vier Oxidationsprozesse weisen hohe Beiträge der Rutheniumvinyl-Zentren zur Oxidation auf. Die Carbonylbanden von Mono-, Di- und Trikation setzen sich aus mehreren Banden zusammen. Die jeweilige Anzahl und ihre Schwingungsenergie zu ermitteln ist

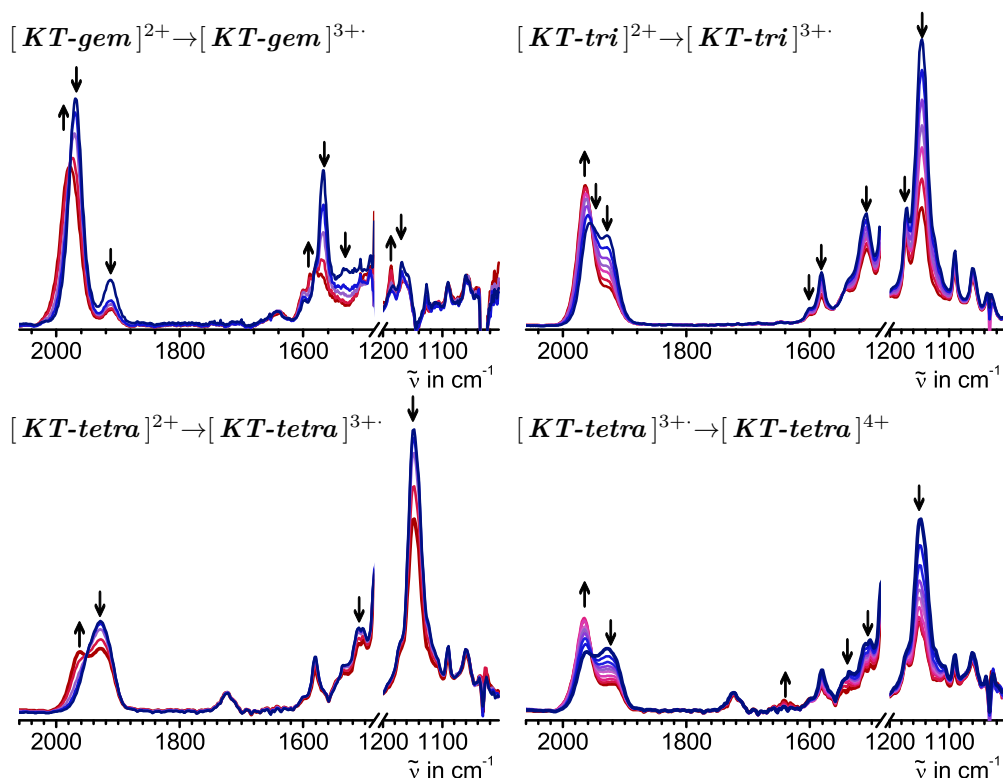


Abbildung 4.11.: Änderung der *IR*-Spektren von *KT-gem*, *KT-tri*, *KT-tetra* bei der Oxidation der Dikationen zu den Trikationen bzw. der vierten Oxidation von *KT-tetra* in $\text{ClH}_2\text{CCH}_2\text{Cl}$ / NBu_4PF_6 $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

aus den Spektren direkt nicht möglich. Nur eine nichtlineare Kurvenanpassung kann dahingehende Aussagen ermöglichen.

4.3.2.1. Nichtlineare Kurvenanpassung der *IR*-Spektren der gemischtvalenten Radikalkationen

Da während der spektroelektrochemischen Messungen starke Überlagerungen aufgrund der niedrigen Komproportionierungskonstanten auftreten, müssen die exakten Bandenpositionen mithilfe einer nichtlinearen Kurvenanpassung (*NLCF*) ermittelt werden. Da die Elektrolysen zumeist nicht vollständig verlaufen, werden die Bandenpositionen, wie in (Abschnitt 2.3.4.1 auf Seite 102) beschrieben, iterativ angepasst. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle Tab. 4.15 auf der nächsten Seite zusammengestellt. Bei *KT-gem* wird eine Verunreinigung in den Spektren des Radikalkations und des Dikations beobachtet. Erkennbar ist dies an der Bande bei $\text{ca. } 1940 \text{ cm}^{-1}$. Diese Bande muss bei der

Anpassung berücksichtigt werden. Sie tritt bisweilen in der *OTTLE*-Zelle auf. Auch bei Zersetzungsreaktionen während der Elektrolyse ist im Anschluss eine Bande bei ca. 1940 cm^{-1} zu beobachten. Von Maurer *et al.* wurde sie auf den Komplex $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ zurückgeführt, welcher durch Abstraktion von Chlorid aus dem Leitelektrolyten entsteht.⁶ Die Kurvenanpassung wird dadurch jedoch nicht weiter gestört. Die *R*-Werte der globalen Anpassungen, also aller drei Oxidationsstufen gleichzeitig, sind bei beiden Verbindungen ***KT-E*** (0,9986) und ***KT-gem*** (0,9978) jeweils sehr gut und bestätigen die aus den Komproportionierungskonstanten abgeleiteten Konzentrationsverhältnisse.

Die CO-Bande des Radikalkations bei geringerer Energie zeigt gegenüber der neutralen Form eine Blauverschiebung um 6 cm^{-1} , während diejenige bei höherer Energie gegenüber der von $[\text{KT-E}]^{2+}$ um 9 cm^{-1} rotverschoben ist. Unter Berücksichtigung der Gesamtverschiebung der CO-Bande bei zweifacher Oxidation von 50 cm^{-1} lässt sich daraus ein $\Delta\rho$ -Wert von 0,15 ableiten. Bei ***KT-gem*** führen die geringeren Verschiebungen von 2 cm^{-1} bzw. 7 cm^{-1} und eine Gesamtverschiebung von 60 cm^{-1} zu einem deutlich kleineren Kopplungsparameter $\Delta\rho = 0,08$. Der Vergleich der durch *NLCF* erhaltenen Werte mit denen, welche aus den Banden direkt abgelesen wurden, zeigt bei ***KT-gem*** nur geringe Unterschiede. Die Halbstufenpotentialaufspaltung von 130 mV führt dazu, dass bei maximaler Anreicherung der monokationischen Spezies jeweils nur etwa 7 % der neutralen und der dikationischen Verbindung in Lösung vorliegen. Die *NLCF*-Prozedur ist also fast unnötig, die Unterschiede liegen innerhalb der Fehlergrenze der Anpassung.

Tabelle 4.15.: Durch nichtlineare Kurvenanpassung ermittelte Werte der CO-Bandenverschiebung in cm^{-1} .

IR-Spektroelektrochemie								
	ν_{CO}			NLCF ν_{CO}			$\Delta\nu_{\text{CO}}$	$\Delta\rho$
	A	$[\text{A}]^{+}$	$[\text{A}]^{2+}$	A	$[\text{A}]^{+}$	$[\text{A}]^{2+}$		
<i>KT-E</i>	1911	1914		1911	1917		$6,3 \pm 0,6$	
		1960	1961		1953	1962	$8,9 \pm 0,6$	$0,148 \pm 0,008$
<i>KT-gem</i>	1911	1912		1911	1913		$1,7 \pm 0,5$	
		1965	1969		1963	1971	$7,3 \pm 0,9$	$0,076 \pm 0,009$

Bei der Verbindung ***KT-tri*** kann aufgrund der Komplexität keine Anpassung an das Spektrum des Radikalkations erfolgen. Schon die Anpassung des Dikations, welches in Reinform vorliegt, ist nicht ohne weiteres möglich. In Abb. 4.12 auf der nächsten Seite sind zwei Möglichkeiten einer Anpassung dargestellt, die eine unter Verwendung zweier Banden, die andere unter Verwendung von drei Banden. Erstere Möglichkeit

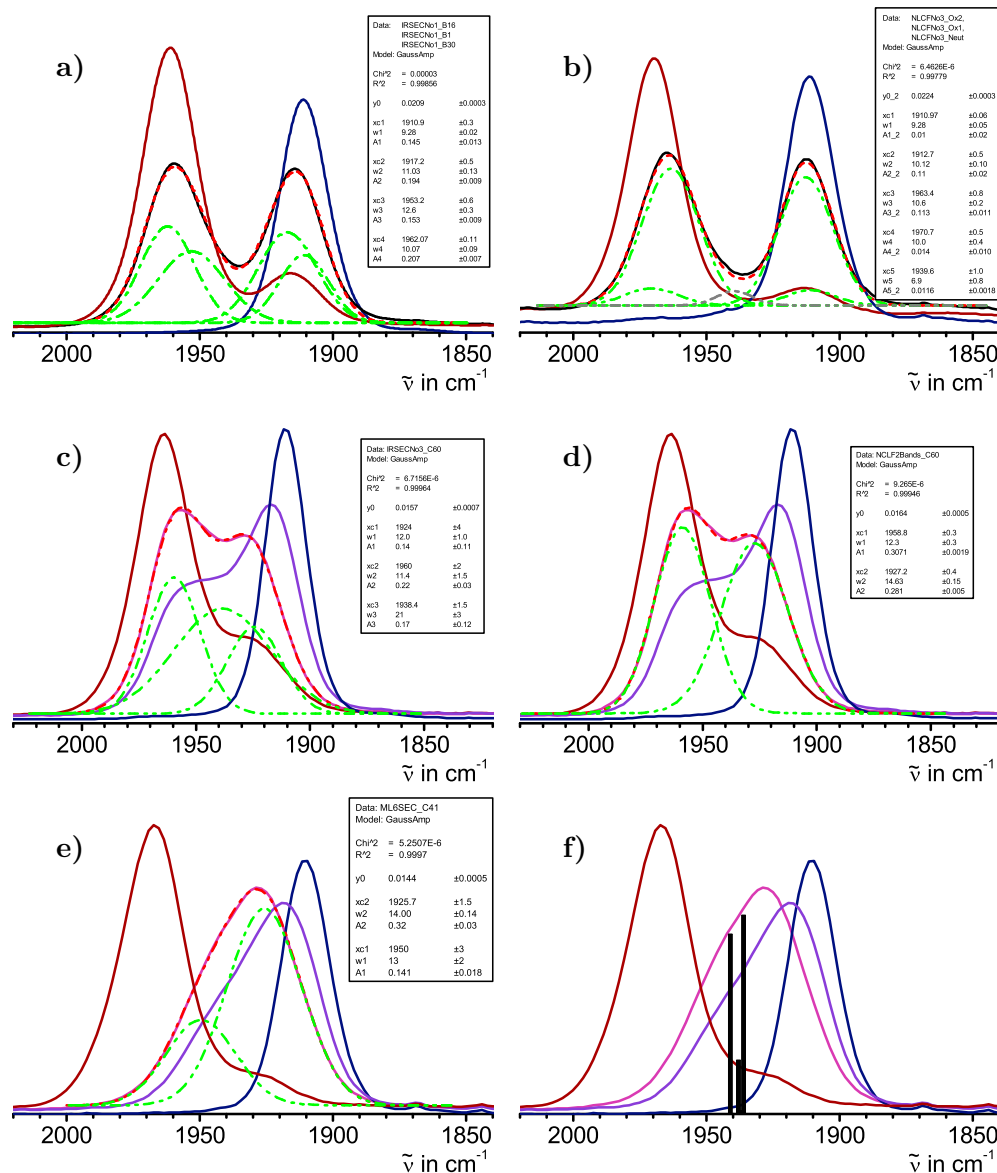


Abbildung 4.12.: Nichtlineare Kurvenanpassung der IR-Spektren der Radikalkationen von **KT-E** (a) und **KT-gem** (b), bzw. der Dikationen von **KT-tri** (mit drei c und zwei Gaußkurven d). Die Anpassung des experimentellen Spektrums von **[KT-tetra]²⁺** mit zwei Gaußkurven (e) ist den theoretisch berechneten Schwingungsübergängen aus Lit.⁸⁶ gegenübergestellt (f).

würde dem Modell einer vollständigen Ladungsdelokalisation auf einem der möglichen Pfade entsprechen. Die Anpassung ist gut, die Fehler in den Schwingungsenergien sind relativ niedrig.^x Die zweite Möglichkeit gibt die Variante mit drei unterschiedlich starken Kopplungen mit $\Delta\rho \ll 0,5$ wieder. Aufgrund der Anpassungen muss eigentlich das erste Modell mit zwei Banden bevorzugt werden. Insbesondere die hohen Unsicherheiten in den Energien der Banden, bei dem Modell mit drei Banden, verdeutlichen,^{xi} dass diese Anpassung nicht verlässlich ist. Insgesamt jedoch sind die Unterschiede wohl zu gering um verlässliche Aussagen zu erlauben. Das gleiche gilt auch für **KT-tetra**. Auch hier werden bei der Anpassung hohe Fehler von in den Schwingungsenergien beobachtet ($\tilde{\nu}_{max} = (1925,7 \pm 1,5) \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{max} = (1950 \pm 3) \text{ cm}^{-1}$). Der Vergleich mit den berechneten Schwingungsenergien des Dikations von **KT-tetra**^(PH₃) in Abb. 4.12 auf der vorherigen Seite zeigt, dass hier keine Anpassung mehr möglich ist. Während die absoluten Verschiebungen durch die Dichtefunktionaltheorie nicht korrekt wiedergegeben sind, stimmt die Form der errechneten Bande sehr gut mit der experimentellen überein. Die Form der Bande hängt stark von der Intensität der einzelnen Schwingungsübergänge ab, da es sich nicht um einzelne Schwingungen von isolierten Rutheniumvinyl-Zentren handelt. Es werden Kombinationsschwingungen der vier C≡O-Liganden beobachtet, welche mit unterschiedlichen Dipolmomentsänderungen verbunden sind. Dies könnte auch die beobachteten, kontraintuitiven Intensitätsverhältnisse der Banden von [**KT-tri**]²⁺ erklären. Für [**KT-tri**]²⁺ wird ein Verhältnis von 1,2 : 1 für die beiden Banden zueinander ermittelt. Dies entspricht nicht dem erwarteten Verhältnis von zwei partiell oxidierten und einem partiell reduziertem Rutheniumvinyl-Zentrum, welches in etwa 2 : 1 betragen würde.

Dennoch ist es möglich qualitative Aussagen über die Stärke der Wechselwirkung in den höher substituierten Verbindungen zu treffen. Es werden mindestens zwei unterschiedliche Banden für das Dikation von **KT-tri** beobachtet, was die Existenz von mindestens zwei Rutheniumvinyl-Redoxzentren in formal unterschiedlichen Oxidationszuständen belegt. Es handelt sich demzufolge um eine gemischtvalente Verbindung. Die hohen Verschiebungen aller Carbonylbanden gegenüber den neutralen und den vollständig oxidierten Formen sowohl bei [**KT-tri**]²⁺ als auch bei [**KT-tetra**]²⁺ lassen darüber hinaus den Schluss zu, dass diese Wechselwirkung stärker ist als bei z.B. bei [**KT-gem**]⁺.

^x $\tilde{\nu}_{max} = (1958,8 \pm 0,3) \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\tilde{\nu}_{max} = (1927,2 \pm 0,4) \text{ cm}^{-1}$

^{xi} $\tilde{\nu}_{max}^1 = (1924 \pm 4) \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{max}^2 = (1938,4 \pm 1,5) \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{max}^3 = (1960 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$

Da für die einfach oxidierten Formen $[KT-tri]^{+}$ und $[KT-tetra]^{+}$ zusätzlich noch die Überlagerung mit den Spektren der neutralen und der dikationischen Form hinzukommt, würde ein Versuch die Bandenpositionen zu bestimmen nicht zu sinnvollen Ergebnissen führen. Das gleiche gilt auch für die dreifach oxidierte Form $[KT-tetra]^{3+}$. Es ist kein Wert für die Komproportionierungskonstante bekannt, da die CV-Simulation zu keinem Ergebnis führt. Damit fehlen auch Ansatzpunkte für die Konzentrationsverhältnisse der einzelnen Spezies in Lösung.

4.3.3. UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Untersuchungen

Auch die UV/Vis/NIR-Spektren der fünf Komplexverbindungen in ihren jeweiligen Oxidationszuständen konnten ermittelt werden. Sie erlauben einen Einblick in die elektronische Struktur der Komplexe. Das Spektrum von $[KT-mono]^{+}$ entspricht weitgehend dem des einfach oxidierten, monosubstituierten Diphenylethens $[KS-mono]^{+}$. Es wird eine intensive Bande bei 9800 cm^{-1} ($\epsilon_{max} = 10200\text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) beobachtet. **KS-mono** weist eine vergleichbar intensive Bande ($\epsilon = 14300\text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) bei 10500 cm^{-1} auf. Die geringfügig stärkere Rotverschiebung ist Ausdruck eines größeren π -Systems in $[KT-mono]^{+}$. Anstelle einer intensiven Bande bei der Diphenylethen-Verbindung ($\tilde{\nu}_{max} = 18500\text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{max} = 854\text{ nm}$) werden bei $[KT-mono]^{+}$ zwei Banden beobachtet. Dies entspricht der Neutralverbindung, welche ebenfalls zwei Banden zeigt. Beide werden bei höheren Energien beobachtet als die Bande von $[KS-mono]^{+}$. Im Gegensatz zu $[KS-mono]^{+}$ zeigt $[KT-mono]^{+}$ keine Schwingungsstruktur. Dies ist auf die Verdrehung der Phenylringe und der sich daraus ergebenden Unterschiede in der Struktur von Grund- und angeregtem Zustand zurückzuführen. Die Strukturänderung zwischen Grund- und angeregtem Zustand erfordert eine Torsion um die Ph–C-Bindung und erfolgt damit entlang von niederenergetischen Torsionsschwingungsmoden. Wie auch in der IR-SEC kann die dikationische Verbindung nur als kurzlebige Spezies identifiziert werden. Eine Angabe der Extinktionskoeffizienten ist daher nicht möglich. $[KT-mono]^{2+}$ weist eine Bande bei 11700 cm^{-1} ($\lambda_{max} = 540\text{ nm}$) auf, die beiden anderen Banden bei 21500 cm^{-1} und 28400 cm^{-1} können nicht zweifelsfrei $[KT-mono]^{2+}$ zugeordnet werden. Sie durchlaufen kein Intensitätsmaximum, und könnten daher auch einem Zersetzungsprodukt der eigentlichen, dikationischen Spezies entsprechen. Zwischen einfach und zweifach oxidierte Stufe wird demzufolge nur eine relativ geringfügige Blauverschiebung der langwelligen Bande um 1900 cm^{-1} beobachtet.

Die relativ hohe Halbstufenpotentialaufspaltung erlaubt es, alle Oxidationsstufen von **KT-gem** nahezu in Reinform zu charakterisieren. Das Radikalkation zeigt eine

Bande, welche ihr Maximum bei 10300 cm^{-1} hat. Im Unterschied zu $[\textbf{KT-mono}]^{+}$ weist dieses zusätzlich noch eine langwellige Schulter auf, deren Maximum sich nicht direkt bestimmen lässt. Eine nichtlineare Kurvenanpassung (*vide infra*) erlaubt die Bestimmung der Position bei 5500 cm^{-1} . Im Bereich von $18000\text{--}21000\text{ cm}^{-1}$ finden sich mehrere, einander überlappende Banden, deren langwelligster Übergang bei 18900 cm^{-1} beobachtet wird. Die intensive Absorption der Neutralverbindung bei 28600 cm^{-1} tritt weiterhin auch beim Radikalkation auf und erfährt neben einem hypochromen Shift eine Rotverschiebung um 1400 cm^{-1} . Beim Übergang zum Dikation werden überwiegend Veränderungen der Intensitäten beobachtet. Nur die Bande bei 5500 cm^{-1} verschwindet vollständig. Sie kann dem $\beta\text{-HOSO} \rightarrow \beta\text{-LUSO}$ -Übergang zugeordnet werden und muss daher entweder auf eine *IVCT*-Bande oder, im Falle einer überwiegend auf dem organischen Liganden zentrierten Oxidation, auf eine Radikalbande zurückgeführt werden. Die Bande bei 10300 cm^{-1} verschiebt sich geringfügig um 400 cm^{-1} rot und gewinnt an Intensität. Auch die Schulter bei 18900 cm^{-1} gewinnt lediglich an Intensität. Die der Neutralspezies vergleichbare Bande bei 27200 cm^{-1} verschwindet im Zuge der vollständigen Oxidation beider Rutheniumvinyl-Einheiten und eine neue Bande bei 26500 cm^{-1} entsteht. Das Spektrum der zweifach oxidierten Form entspricht weitgehend dem von $[\textbf{KT-mono}]^{+}$. Bei beiden Kationen sind die Rutheniumstyryl-Einheiten vollständig oxidiert. Auch die weitere, stark brückenzentrierte, dritte Oxidation verläuft der zweiten Oxidation von **KT-mono** entsprechend (Abb. 4.15 auf Seite 276). Die langwelligen Banden gehen zurück, und nur der Übergang bei 29000 cm^{-1} bleibt bestehen. Andere Charakteristika von $[\textbf{KT-gem}]^{3+}$ können nicht festgestellt werden. Zusammen mit der geringen Reversibilität bei der Rückreduktion zur Neutralverbindung führt dies zu dem Schluss, dass sich die Verbindung im Laufe des Experiments zersetzt und die Bande dem oder den Zersetzungsprodukt/-en entsprechen.

Die beiden anderen zweifach Rutheniumvinyl-substituierten Verbindungen **KT-Z** und **KT-E** stellen einen Sonderfall dar. Bei den vergleichbaren Diphenylethenen wurde eine schnelle Isomerisierung beobachtet. Diese konnte auf eine elektrokatalytische Isomerisierung des (*Z*)-disubstituierten Dikations zurückgeführt werden. Hier zeigen die Spektren jedoch eindeutig, dass beide disubstituierten Isomere eine schnelle Umwandlung erfahren. Bei **KT-E** wird im Zuge der ersten Oxidation ein deutlicher hypochromer Shift der beiden Banden bei 32300 cm^{-1} und 26300 cm^{-1} beobachtet. Zugleich steigt die Intensität zwischen diesen beiden Banden an. Dies ist auf das Anwachsen einer Bande der (*Z*)-Verbindung bei 29800 cm^{-1} zurückzuführen, wie der Vergleich zu den Spektren von **KT-Z** zeigt (Abb. 4.13 auf der nächsten Seite). Bei **KT-Z** hingegen wird

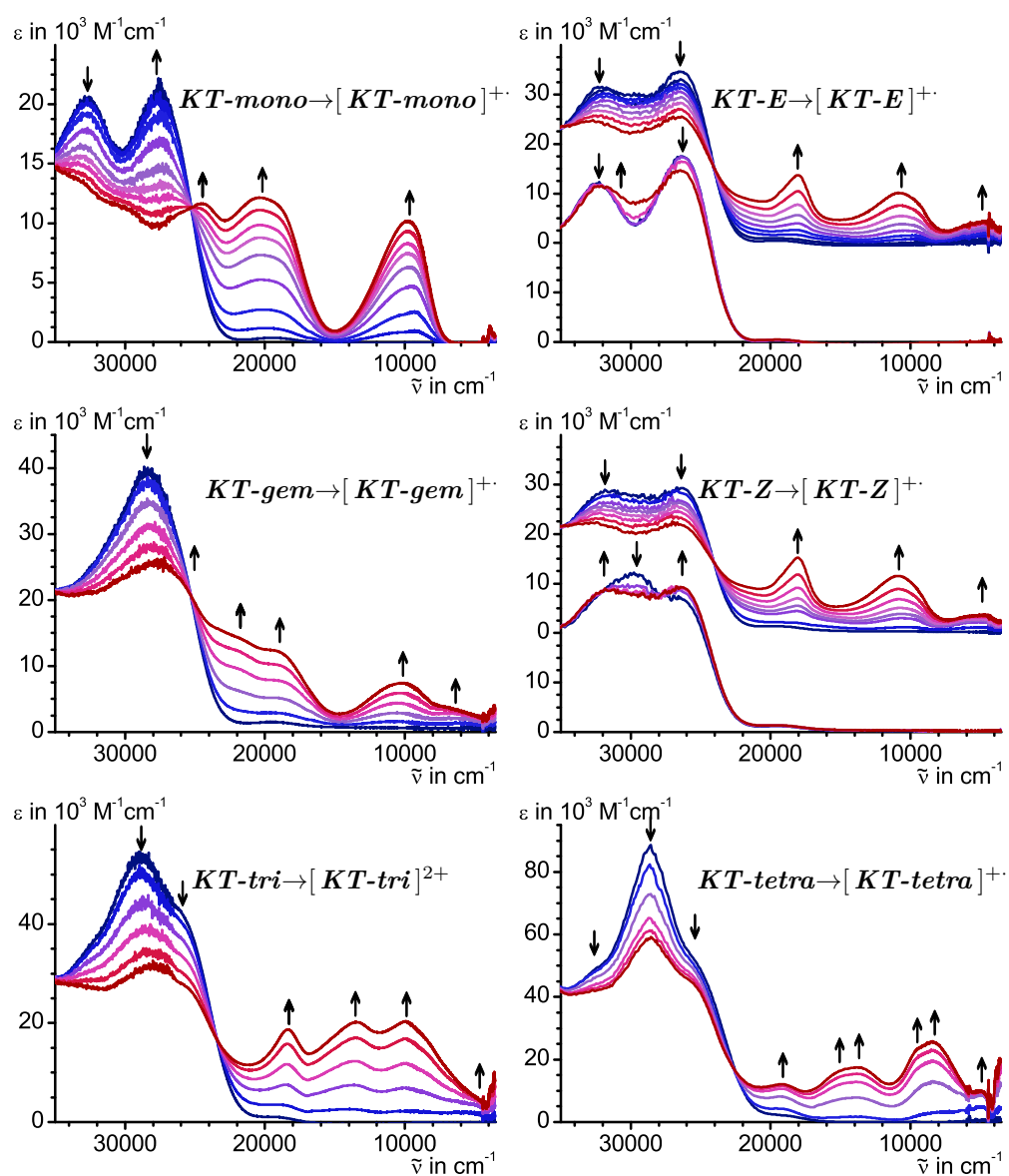


Abbildung 4.13.: Änderung der UV/Vis/NIR-Spektren von *KT-mono*, *KT-E*, *KT-gem*, *KT-Z*, *KT-tri* und *KT-tetra* bei der Oxidation zum jeweiligen Radikalkation in $\text{ClH}_2\text{CCH}_2\text{Cl}$ / NBu_4PF_6 $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

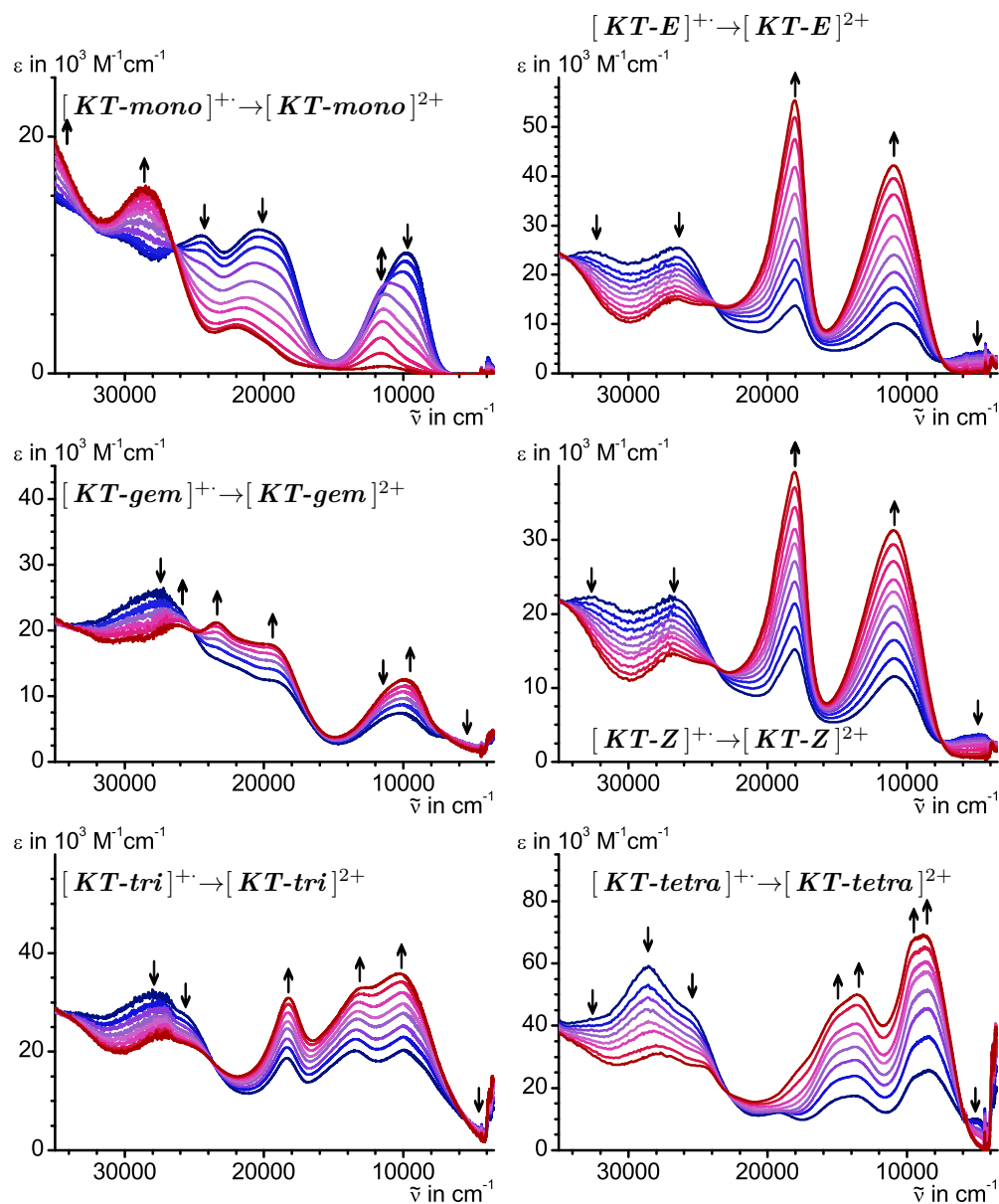


Abbildung 4.14.: Änderung der UV/Vis/NIR-Spektren von *KT-mono*, *KT-E*, *KT-gem*, *KT-Z*, *KT-tri* und *KT-tetra* bei der Oxidation der Radikalkationen zu den Dikationen in $\text{ClH}_2\text{CCH}_2\text{Cl} / \text{NBu}_4\text{PF}_6$ $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

genau entgegengesetztes Verhalten beobachtet. Während die Intensität der Bande bei 29800 cm^{-1} abnimmt, ist ein deutliches Anwachsen der spektralen Charakteristika der (*E*)-Verbindung zu erkennen. Die Kenntnis der Spektren der beiden reinen Verbindungen erlaubt eine Bestimmung des Isomerenverhältnisses zu einem Zeitpunkt wenn gerade noch keine Banden des Radikalkations erkennbar sind. Auch nach Abschluss eines vollständigen Elektrolysezyklus zum Dikation und zurück zur Neutralverbindung kann das Verhältnis ermittelt werden. Die erhaltenen Kurvenanpassungen sind einander in Abb. 4.16 auf Seite 276 gegenübergestellt. Die (*E*)-/(*Z*)-Verhältnisse nach Beendigung der Isomerisierung betragen 33/67 und 45/55 für **KT-Z** bzw. **KT-E**. Nach Durchlaufen eines Elektrolysezyklus werden (*E*)-/(*Z*)-Verhältnisse von 36/64 und 52/48 (wiederum für **KT-Z** bzw. **KT-E**) ermittelt. Zu beachten ist, dass die Isomerisierung bei **KT-E** noch nicht vollständig abgeschlossen ist bevor Banden des Radikalkations erkennbar sind. Bei **KT-Z** geht die Isomerisierung schneller vonstatten, und es wird sowohl am Anfang der Elektrolyse als auch zum Ende der Re-Reduktion das jeweils gleiche Verhältnis von (*E*)- zu (*Z*)-Verbindung erhalten. Das ist insofern bemerkenswert, als die (*Z*)-Verbindung anscheinend bevorzugt gebildet wird. Die Menge an (*Z*)-Verbindung ist fast doppelt so hoch wie die an (*E*)-Isomer. Auch nach Beendigung des Elektrolysezyklus von **KS-E** werden identische Spektren und Verhältnisse erhalten. Wird die Re-Reduktion der Lösung über einen längeren Zeitraum durchgeführt, wie im Beispiel von **KT-E**, wird ein anderes Verhältnis erhalten. Es muss demzufolge ein Gleichgewicht zwischen den Isomeren, mit unterschiedlichen relativen Stabilitäten der oxidierten und der neutralen Formen bestehen.

Für die oxidierten Spezies sind demnach aus der *UV/Vis/NIR*-Spektroskopie keine direkten Aussagen über die Konfiguration der Doppelbindung möglich. Nicht nur die Abbildungen, auch die Daten der Peakmaxima in Tab. 4.16 auf der nächsten Seite belegen, dass sich die beiden Leitelektrolytlösungen in ihrer Zusammensetzung nicht unterscheiden. Ob es sich um die gleiche einheitliche Spezies oder um eine identische Mischung der oxidierten Formen beider Isomere handelt, lässt sich ebenfalls nicht unterscheiden. Um die Benennung zu erleichtern werden im weiteren Verlauf die oxidierten Spezies von **KT-E** und **KT-Z** gemeinsam als eine Spezies $[\text{KT-E/Z}]^{+}$ bzw. $[\text{KT-E/Z}]^{2+}$ bezeichnet. Als Spektren für z.B. die Interpretation von gemischter Valenz oder den Vergleich zu den anderen Verbindungen, werden die bei der Oxidation erhaltenen Daten von **KT-E** verwendet. Zusätzlich wird die Situation noch durch die Überlagerung des Spektrums mit Banden von neutralen und dikationischen Spezies erschwert. So kann dem Radikalkation $[\text{KT-E/Z}]^{+}$ nur eine Bande eindeutig zugeord-

Tabelle 4.16.: Bandenmaxima und Extinktionskoeffizienten der elektronischen Übergänge der Rutheniumvinyl-substituierten Tetraphenylethene in ihren Oxidationszuständen; $\tilde{\nu}_{max}$ in cm^{-1} , ϵ_{max} in $10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; zur Bezeichnung der Banden vgl. Fußnote vi auf Seite 63.

	Radikalkation							
	D-Bande		C-Bande		B-Bande		A-Bande	
	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})
<i>KT-mono</i>			24400	(11,6)	20400	(12,2)	9800	(10,2)
<i>KT-E</i>	26400	(25,5)	18000	(13,7)	10900	(10,1)	4900	(4,5)
	32700	(24,8)						
<i>KT-Z</i>	27000	(22,5)	18100	(15,2)	11000	(11,5)	4600	(3,7)
	32900	(22,4)						
<i>KT-gem</i>	27200	(26,4)	18900	(9,0)	10300	(7,4)	5500	(2,3)
<i>KT-tri</i>	27500	(32,0)	18400	(18,7)	13600	(20,2)	10000	(20,4)
<i>KT-tetra</i>	28600	(59,3)	19200	(12,1)	13900	(17,5)	8500	(25,8)
							5000	(9,9)
	Dikation							
	D-Bande		C-Bande		B-Bande		A-Bande	
	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})
<i>KT-mono</i>			28400		21500		11700	
<i>KT-E</i>	35700	(25,2)	26500	(15,1)	18000	(55,4)	11000	(42,2)
<i>KT-Z</i>	36400	(22,4)	26900	(14,7)	18100	(39,2)	11000	(31,3)
<i>KT-gem</i>			26500	(20,9)	23400	(21,2)	9900	(12,6)
<i>KT-tri</i>	36300	(30,1)	27100	(24,2)	18300	(30,9)	10200	(35,8)
							12700	(33,0)
<i>KT-tetra</i>	36900	(37,7)	27300	(30,6)	13600	(50,4)	8700	(74,2)
	Tri-/Tetrakation							
	D-Bande		C-Bande		B-Bande		A-Bande	
	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})
<i>KT-gem</i>	29000	(28,4)					10500	(3,0)
<i>KT-tri</i>	35900	(33,3)	24300	(21,1)	18000	(42,5)	11200	(52,0)
			27000	(20,7)				
<i>KT-tetra</i>			24600	(26,7)	13100	(52,3)	9800	(62,0)
			27900	(29,3)				
[<i>KT-tetra</i>]⁴⁺	36200	(48,2)	24100	(30,5)	17600	(52,6)	11600	(75,1)

net werden. Sie ist, wie die langwelligste Bande von $[KT-gem]^{+·}$, nur wenig intensiv und wird bei nur geringfügig niedrigerer Energie als in $[KT-gem]^{+·}$ beobachtet. Bei weiterer Oxidation zum Dikation geht diese vollständig zurück. Sie kann daher, wie bei $[KT-gem]^{+·}$, auf den $\beta-HOSO \rightarrow \beta-LUSO$ -Übergang zurückgeführt werden, welcher entweder einer Brückenliganden-zentrierten Radikalbande oder einer vorwiegend metall-zentrierten *MMCT* - bzw. *IVCT*-Bande entspricht. Beim Übergang zur dikationischen Verbindung können, abgesehen von der Bande bei 4900 cm^{-1} , nur Veränderungen in den Intensitäten wahrgenommen werden. Die Banden nehmen gleichmäßig ab, während die vier Banden von $[KT-E/Z]^{2+}$ ebenso gleichmäßig zunehmen. Der langwelligste Übergang von $[KT-E/Z]^{2+}$ bei 11000 cm^{-1} entspricht in guter Näherung dem von $[KS-E]^{2+}$ bei 11800 cm^{-1} , während die zweite, ebenso intensive Bande bei 18000 cm^{-1} keine Entsprechung bei den oxidierten Diphenylethen-Komplexen hat. Die Spektren der oxidierten Formen von *KT-E/Z* unterscheiden sich deutlich von denen von *KT-gem*. Insbesondere die intensiveren Übergänge sprechen für ein höheres Übergangsdipolmoment der Übergänge von $[KT-E/Z]^{2+}$, das zum Beispiel durch stärkere Überlappung der beteiligten Molekülorbitale und einem damit einhergehenden, geringeren „charge-transfer“-Charakter des Übergangs erklärt werden kann.

Die beiden Verbindungen *KT-tri* und *KT-tetra* zeigen jeweils sehr ähnliche Spektren. Die Komplexität der Redoxprozesse bei beiden Verbindungen mit bis zu drei möglichen Kommunikationspfaden und die Einflüsse durch Ionenpaarung erlauben es nicht, die Disproportionierungskonstante der einfach oxidierten Verbindung zu ermitteln. Es befinden sich unter Umständen mehrere Spezies im Gleichgewicht, so dass keine exakte Zusammensetzung der Lösung angegeben werden kann. Aufgrund der Voltammogramme mit hoher Leitsalzkonzentration muss die Neigung zur Disproportionierung jedoch sehr hoch sein, so dass immer auch neutrale und dikationische Spezies zusammen mit dem Radikalkation in Lösung vorliegen. Zusätzlich führt die Vielzahl an Banden dazu, dass teilweise keine einzelnen Übergänge mehr beobachtet werden können. Für die Oxidationen werden, wie bei den anderen Verbindungen, jeweils stetig abnehmende Intensitäten der Banden der Neutralverbindungen bei 28400 cm^{-1} (*KT-tetra*) bzw. 29000 cm^{-1} (*KT-tri*) beobachtet. Auch die Dikationen beider Verbindungen, welche sich aufgrund der hohen Halbstufenpotentialaufspaltung isoliert beobachten lassen, haben immer noch nennenswerte Intensitäten für diese Banden. Sie sind lediglich um 1100 cm^{-1} ($[KT-tetra]^{+·}$) bzw. um 1900 cm^{-1} ($[KT-tri]^{+·}$) gegenüber der neutralen Spezies rotverschoben. Im Verlauf der Oxidation entstehen bei beiden Verbindungen vier neue Banden. Die langwelligste dieser Banden, welche bei $[KT-tri]^{+·}$ nur als langwellige

Schulter mit wenig Intensität bei ca. 5000 cm^{-1} auftritt, verschwindet bei weiterer Oxidation zum Dikation vollständig. Während bei der einfach oxidierten Form nur geringfügige Rotverschiebungen insbesondere der Bande bei 10000 cm^{-1} (***KT-tri***) bzw. 8500 cm^{-1} (***KT-tetra***) gegenüber der Neutralverbindung zu beobachten sind, zeigen die Di- und Triationen von ***KT-tetra*** völlig unterschiedliche Spektren. Bei der zweifach oxidierten Form von ***KT-tri*** wird eine A-Bande mit zwei erkennbaren Übergängen bei 10200 cm^{-1} und 12700 cm^{-1} beobachtet. Zusätzlich (wie der Vergleich zur dreifach oxidierten Spezies zeigt) wird wohl noch ein weiterer, wenig intensiver Übergang bei ca. 8000 cm^{-1} beobachtet, der sich nur in einer Verbreiterung der niederenergetischen Flanke der Bande äußert. Die Aufspaltung der A-Bande von $[\text{KT-tri}]^{2+}$ nimmt bei weiterer Oxidation ab. Auf der Stufe des Triations wird nur eine Bande beobachtet, welche in guter Näherung der A-Bande von $[\text{KT-E/Z}]^{2+}$ entspricht ($\tilde{\nu} = 11000\text{ cm}^{-1}$ vs. $\tilde{\nu} = 11200\text{ cm}^{-1}$). Schon bei der ersten Oxidation von ***KT-tri*** wird eine Bande bei 18000 cm^{-1} beobachtet, welche im Prinzip allen Verbindungen (bis auf ***KT-tetra***) gemein ist. Sie zeigt wie bei den anderen Verbindungen bei fortschreitender Oxidation nur einen hyperchromen Shift. Das Spektrum von $[\text{KT-tri}]^{3+}$ entspricht also in guter Näherung dem des ebenfalls vollständig oxidierten $[\text{KT-E/Z}]^{2+}$.

Bei der weiteren Oxidation von $[\text{KT-tetra}]^{+}$ wird ein Intensitätsrückgang der Bande bei 19200 cm^{-1} beobachtet. Der Übergang bei 18000 cm^{-1} kann auch für das Dikation von ***KT-tetra*** noch nicht beobachtet werden. Es entsteht eine neue Doppelbande, welche in etwa dem Übergang bei 12700 cm^{-1} von $[\text{KT-tri}]^{2+}$ entspricht ($\tilde{\nu}_{max} = 13600\text{ cm}^{-1}$). Zusätzlich entsteht eine intensive Bande bei 8700 cm^{-1} , welche keine Entsprechung bei den anderen Verbindungen hat. Während der dritten Oxidation verschiebt sich diese geringfügig um 1100 cm^{-1} blau. Dies ist wohl vor allem auf eine Abnahme der Intensität eines langwelligen Übergangs zurückzuführen. Auch bei dem Triation zeigt der weitere Verlauf der Oxidation, dass noch eine zusätzliche, wenig intensive Bande bei ca. 5000 cm^{-1} beobachtet werden kann. Auch die Bande bei 13600 cm^{-1} verschiebt sich aufgrund des Rückgangs einer kurzwelligen Komponente um 500 cm^{-1} blau.

Erst bei dem Übergang zur vierfach oxidierten Stufe werden die spektralen Charakteristika ausgebildet, welche den anderen vollständig oxidierten Verbindungen entsprechen. Die A-Bande von $[\text{KT-tetra}]^{4+}$ wird bei etwas höherer Energie beobachtet. Der Vergleich zwischen den vollständig oxidierten Verbindungen zeigt eine Erhöhung der Energie des Absorptionsmaximums von $9800\text{ cm}^{-1} < 10500\text{ cm}^{-1} < 11000\text{ cm}^{-1} < 11200\text{ cm}^{-1} < 11600\text{ cm}^{-1}$ (für $[\text{KT-mono}]^{+} < [\text{KT-gem}]^{2+} < [\text{KT-E/Z}]^{2+} < [\text{KT-tri}]^{3+} < [\text{KT-tetra}]^{4+}$). Die B-Bande ist deutlich weniger empfindlich gegenüber der Art der

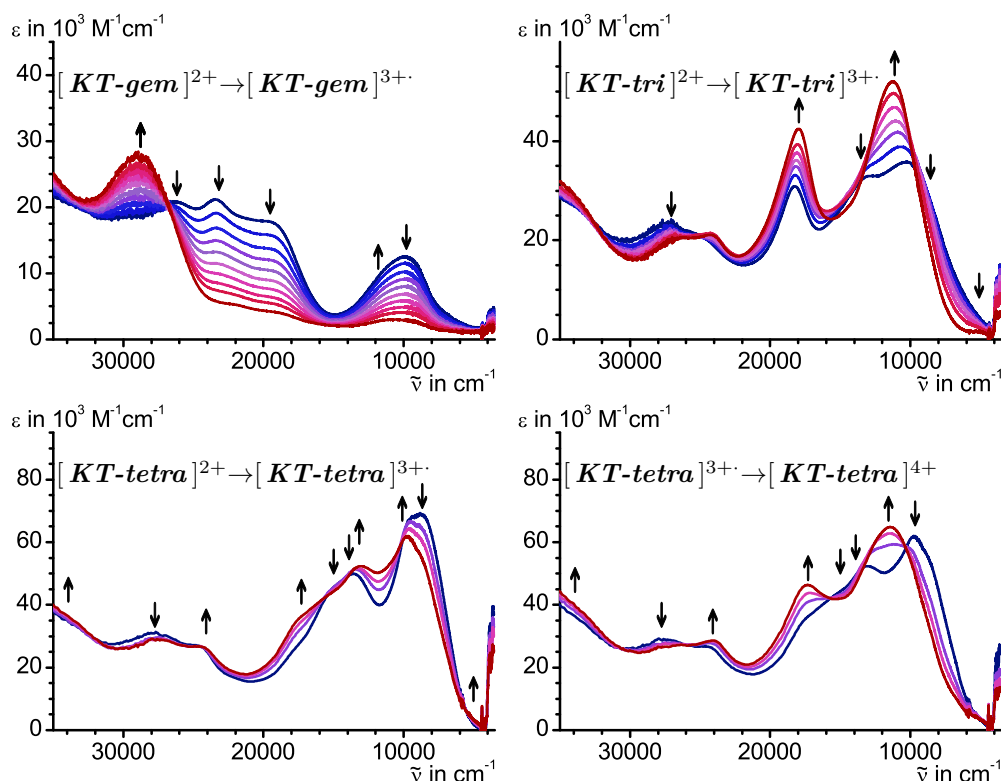


Abbildung 4.15.: Änderung der UV/Vis/NIR-Spektren von *KT-gem*, *KT-tri*, *KT-tetra* bei der Oxidation der Dikationen zu den Trikationen bzw. der vierten Oxidation von *KT-tetra* in $\text{ClH}_2\text{CCH}_2\text{Cl}$ / NBu_4PF_6 $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

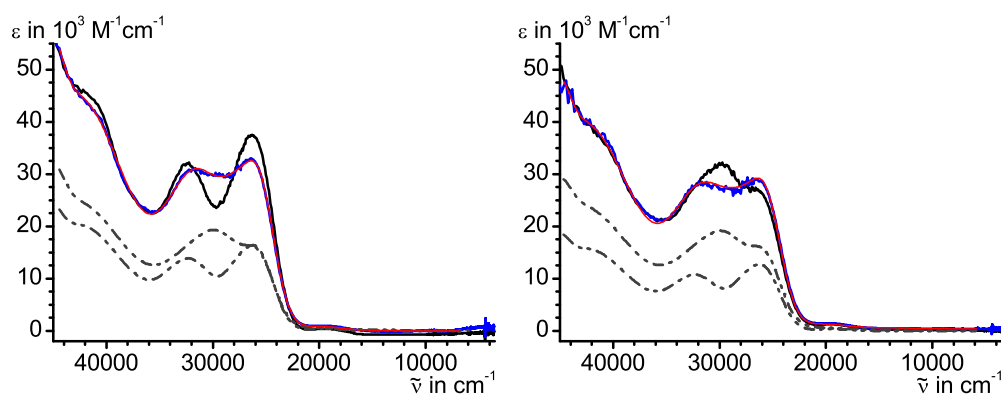


Abbildung 4.16.: Nichtlineare Kurvenanpassung der Isomerisierung in den UV/Vis-Spektren von *KT-E* und *KT-Z*: Zu Beginn der Elektrolyse von *KT-E* (links) und nach Abschluss eines vollständigen Elektrolysezyklus von *KT-Z* (rechts) in $\text{ClH}_2\text{CCH}_2\text{Cl}$ / NBu_4PF_6 $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Substitution, nur bei $[KT\text{-}mono]^{+}$ wird sie bei niedrigerer Energie von 20400 cm^{-1} beobachtet. Dies ist unter Umständen auf eine zusätzliche Bande zurückzuführen. Festzuhalten bleibt, dass die Einführung eines weiteren (dritten) Rutheniumvinyl-Substituenten zu einer zusätzlichen Bande bei der einfach bzw. der zweifach oxidierten Form bei 13600 cm^{-1} bzw. 12700 cm^{-1} führt. Das vierte Rutheniumvinyl-Zentrum führt zu einer weiteren Aufspaltung dieser Bande bei 12700 cm^{-1} für das Dikation und einer weiteren langwelligen Bande bei ca. 9800 cm^{-1} . Die oxidierten Formen welche Rutheniumvinyl-Zentren in (formal) unterschiedlichen Oxidationszuständen besitzen, weisen jeweils eine niederenergetische, wenig intensive Bande auf, welche möglicherweise *IVCT*-Übergängen zugeordnet werden können. Nur für $[KT\text{-}tetra]^{2+}$ hat diese Bande eine hohe Intensität. Die Analyse der Banden ist nicht auf direktem Wege möglich, es muss eine nichtlineare Kurvenanpassung der Banden erfolgen.

4.3.3.1. Nichtlineare Kurvenanpassung der *UV/Vis/NIR*-Spektren der gemischtvalenten Radikalkationen

Um die Bandenanalyse der gemischtvalenten Radikalkationen durchzuführen, ist es notwendig, die genaue Energie und die Form der potentiellen *IVCT*-Bande aus den experimentellen Spektren zu ermitteln. Bei $[KT\text{-}E/Z]^{+}$ ist dies aufgrund der Überlagerung mit anderen Oxidationsstufen notwendig. Bei $[KT\text{-}gem]^{+}$, $[KT\text{-}tri]^{2+}$ und $[KT\text{-}tetra]^{2+}$ werden die Banden durch andere Übergänge derselben Oxidationsstufe verdeckt. Die Spektren von $[KT\text{-}tri]^{+}$, $[KT\text{-}tetra]^{+}$ und $[KT\text{-}tetra]^{3+}$ lassen zwar ebenfalls die Existenz langweiliger Banden vermuten, da es jedoch nicht möglich ist, die Halbstufenpotentialaufspaltung zu ermitteln, wären die Anpassungen zu ungenau. Da aus dem gleichen Grund auch die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten unmöglich ist, wären die Ergebnisse einer Analyse der Banden im Sinne der Hush-Theorie bedeutungslos. Die Analyse der Banden von $[KT\text{-}E/Z]^{+}$ wird ungeachtet der Ungewissheiten, die sich aus dem potentiellen Gleichgewicht der beiden Isomere ergeben, beschrieben. Es wird der späteren Diskussion überlassen, die Interpretierbarkeit der Daten zu bewerten.

Die Spektren der Radikalkationen der zweifach substituierten Verbindungen sind durch die Anpassungen gut wiedergegeben. Dies drückt sich in den hohen R^2 -Werten und den geringen Fehlern in den charakteristischen Kenngrößen der langweiligen Banden aus. Bei $[KT\text{-}E/Z]^{+}$ ist der Fehler größer, da mithilfe einer globalen Anpassung das Verhältnis zum Dikation mit einfließt. Die Verbindung $[KT\text{-}gem]^{+}$ besitzt demzufolge eine langweilige Bande bei 5500 cm^{-1} . Die Verbindung $[KT\text{-}E/Z]^{+}$ weist ebenfalls eine (deutlich intensivere) Bande bei 5000 cm^{-1} auf. Die Bandenanalyse nach Hush

Tabelle 4.17.: Hush-Bandenanalyse der langwelligen *Vis/NIR*-Banden, der *in situ* generierten Radikalkationen in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\tilde{\nu}_{\max}$, $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ und H_{ab} in cm^{-1} ; ϵ_{\max} in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; r_{ab} in \AA .

	Absorptionsbande				r_{ab}	Kopplungsparameter		
	$\tilde{\nu}_{max}$	(ϵ_{max})	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$			Γ	H_{ab}	α
			exp	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^0$				
<i>KT-E/Z</i>	4988 ± 11	(8733 ± 19)	4710 ± 50	3390	12,41	-0,389	750	0,150
	4988 ± 11	(8733 ± 19)	4710 ± 50	3390	10,59	-0,389	880	0,176
<i>KT-gem</i>	5503 ± 9	(2262 ± 8)	3530 ± 30	3560	11,66	0,008	370	0,067
	5503 ± 9	(2262 ± 8)	3530 ± 30	3560	9,93	0,008	440	0,080

ist in Tab. 4.17 sowie graphisch in Abb. 4.17 auf der nächsten Seite zusammengefasst. Die r_{ab} -Werte zur Berechnung des Matrixkopplungselements H_{ab} können wiederum nur abgeschätzt werden. Als Ausgangspunkt wurde die mithilfe der *DFT* berechnete Struktur der Neutralverbindung von ***KT-E***^(*PH*₃) verwendet.²⁵³ Sie erlaubt es, alle Abstände zwischen den (*Z*)-, den (*E*)- und den geminal-ständigen Rutheniumvinyl-Zentren zu bestimmen. Die Werte von r_{ab} in (Tab. 4.17) beziehen sich auf den Abstand der β -Vinyl Kohlenstoff-Atome. Bei ***KT-E/Z*** ist sowohl der Abstand der (*E*)- (12,41 \AA) als auch der (*Z*)-Verbindung (10,59 \AA) angegeben. Bei ***KT-gem*** ist neben dem berechneten Abstand, welcher dem doppelten Abstand zwischen C_β und dem C-Atom der zentralen Doppelbindung entspricht, auch der Abstand der beiden Rutheniumzentrum durch den Raum angegeben (9,93 \AA).

In beiden Fällen werden mit diesen Abständen α -Werte erhalten, welche sehr gut mit den $\Delta\rho$ -Werten aus der *IR-SEC* übereinstimmen ($\Delta\rho = 0,15$ für ***KT-E/Z*** und $\Delta\rho = 0,08$ für ***KT-gem***). Bei beiden Verbindungen werden jedoch Γ -Werte erhalten, welche mit diesen nicht in Übereinstimmung stehen. [***KT-E/Z***]⁺ weist eine Bande auf, deren Halbwertsbreite deutlich höher ist als der theoretisch erwartete Wert. Daher wird auch ein negativer Γ -Wert erhalten. Dieses Verhalten ist nicht im Einklang mit dem hohen H_{ab} -Wert von ca. 800 cm^{-1} , welcher zu einer deutlich erkennbaren Verringerung der Halbwertsbreite führen sollte.^{245,249} Es muss eine andere Interpretation für diese Verhalten geben, das Ergebnis der Bandenanalyse von [***KT-E/Z***]⁺ muss also mit Vorsicht betrachtet werden. Auch bei [***KT-gem***]⁺ tritt diese Abweichung in geringerem Umfang auf. Allerdings sind die Unterschiede nicht so groß, dass eine Interpretation unmöglich ist. Bei einem α -Wert von 0,067–0,080 wird erwartet, dass die Halbwertsbreite nur geringfügig kleiner als der theoretische Wert (Gleichung (2.22) auf Seite 112) ist.

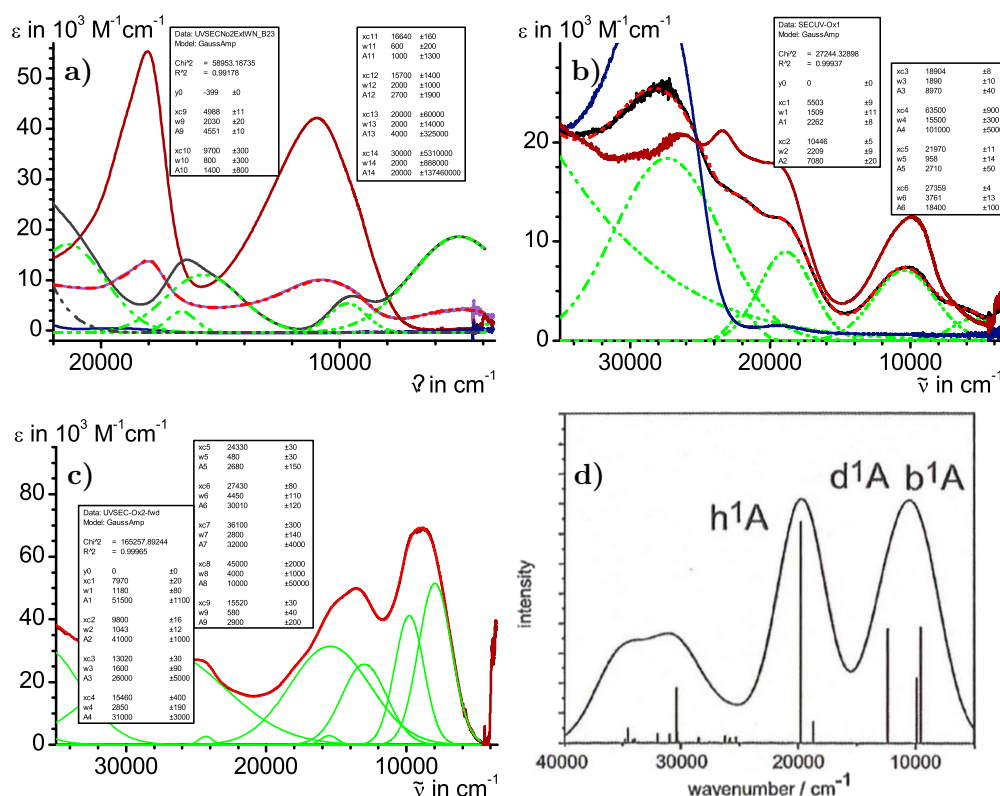


Abbildung 4.17.: Nichtlineare Kurvenanpassung der UV/Vis/NIR-Spektren von $[\text{KT-E/Z}]^+$ (a), $[\text{KT-gem}]^+$ (b) und $[\text{KT-tetra}]^{2+}$ (c); zusätzlich sind neben den gemessenen Spektren (schwarz) die der Neutralverbindungen (blau) und Dikationen (rot) mit aufgenommen; neben dem berechneten und skalierten Spektrum von $[\text{KT-E/Z}]^+$ (grau) ist die Anpassung des Spektrums der maximalen Anreicherung (gestrichelt rot) abgebildet; (d): TDDFT/PBE1PBE/6-31G(d)/PCM-berechnetes Spektrum von $[\text{KT-tetra}^{(\text{PH}_3)}]^{2+}$.

Die starke Überlappung mit der B-Bande ermöglicht zudem keine exakte Anpassung der Halbwertsbreite in diesem Bereich.

Die niedrigen Fehler bei der *NLCF*-Prozedur von $[\text{KT-gem}]^+$ aufgrund der nur geringen Beeinflussung der Spektren durch andere Oxidationszustände sowie die exzellente Übereinstimmungen der Hush-Bandenanalyse mit den Ergebnissen der *IR-SEC* erlauben die Einteilung der Verbindung in die *Klasse II* der Robin-Day-Klassifizierung.³⁶ Die elektronische Kommunikation wäre damit deutlich schwächer als bei der (*E*)-disubstituierten Diphenylethen-Verbindung **KS-E** und in etwa vergleichbar mit der in der (*Z*)-disubstituierten Verbindung **KS-cyclo**.

Die ebenfalls abgebildete nichtlineare Kurvenanpassung des Spektrums von $[\text{KT-tetra}]^{2+}$ (Abb. 4.17) verdeutlicht, dass eine sinnvolle Anpassung der langwelligen,

intensiven Banden nicht möglich ist. Die Übergänge treten nicht getrennt als eine Bande auf und werden stark von anderen Übergängen überlagert. Es kann nicht eindeutig ermittelt werden, aus wie vielen Übergängen sich die Bande zusammensetzt. Bei $[KT-tetra]^{2+}$ zeigen die DFT-Rechnungen zwar, dass sich die A-Bande aus drei unterschiedlichen, intensiven Übergängen zusammensetzt, dies jedoch als Startpunkt für eine Anpassung zu verwenden oder gar auf die Verbindung $[KT-tri]^{2+}$ zu extrapolieren wäre nicht sinnvoll. Auch $[KT-tri]^{2+}$ weist ein sehr ähnliches Spektrum mit mehreren Übergängen für die langwellige Absorptionsbande auf. Für die ebenfalls potentiell gemischtvalenten Verbindungen $[KT-tri]^+$, $[KT-tri]^{2+}$, $[KT-tetra]^+$, $[KT-tetra]^{2+}$ und $[KT-tetra]^{3+}$ bleibt auch aus der *UV/Vis/NIR-SEC* nur die rein qualitative Aussage, dass bei der Oxidation langwellige, teils breite Banden beobachtet werden, welche bei weiterer Oxidation wieder Intensität einbüßen. Wie bei den *IR-SEC*-Messungen bleibt auch bei der *UV/Vis/NIR-SEC* nur die Aussage, dass es sich wahrscheinlich um gemischtvalente Verbindungen handelt, es kann jedoch keine Quantifizierung der Stärke der elektronischen Kommunikation bei diesen Verbindungen vorgenommen werden.

4.4. Zusammenführende Diskussion

Die Ergebnisse der Untersuchungen an den Tetraphenylethen-verbrückten Komplexen bieten zahlreiche Ansatzpunkte für eine vertiefende Diskussion. Es ist sowohl auf die Trends der Halbstufenpotentialaufspaltungen der zweifach substituierten Verbindungen als auch auf die Effekte durch Ionenpaarung und die Stärke der elektronischen Wechselwirkung der unterschiedlich oxidierten Verbindungen einzugehen. Zuerst muss jedoch die elektrokatalytische Isomerisierung von **KT-E** bzw. **KT-Z** und das ungewöhnliche (*E*)/(*Z*)-Verhältnis besprochen werden (Abschnitt 4.3.3 auf Seite 268).

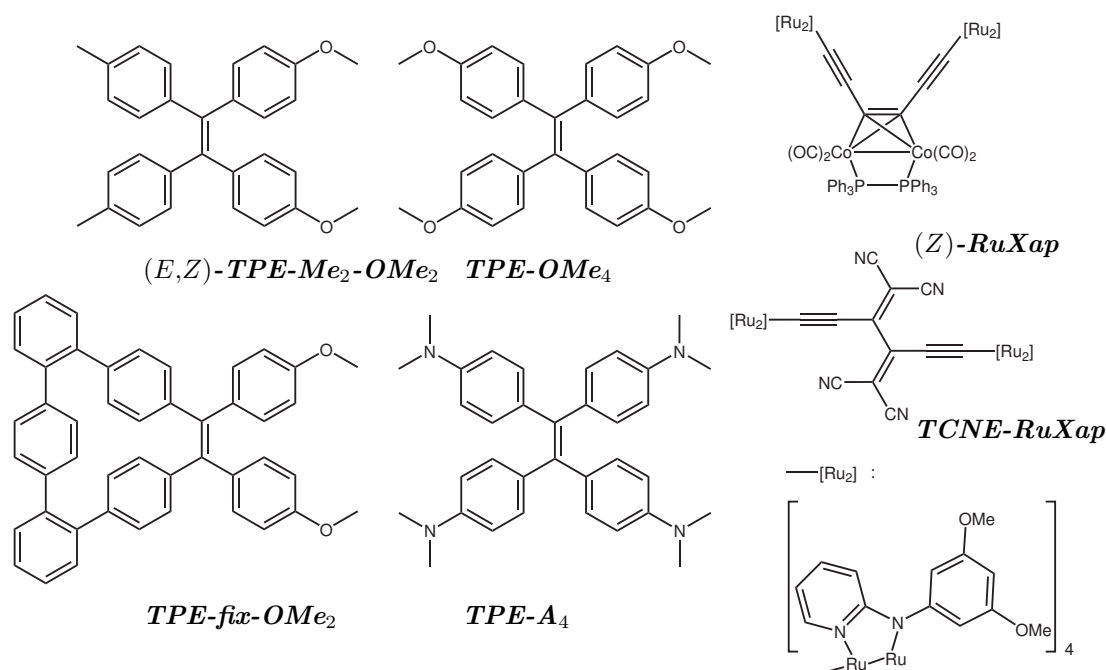
4.4.1. Diskussion der Isomerisierung der Kationen von **KT-E/Z**

Im Gegensatz zu den Diphenylethenen wird keine vollständige Isomerisierung zu einem Isomer beobachtet. Dies ist ungewöhnlich und hat Konsequenzen hinsichtlich der Interpretierbarkeit der Ergebnisse für die gemischtvalenten Radikalkationen von **KT-E/Z**. Es muss daher in Erwägung gezogen werden, dass entweder die Neutralverbindung oder eine der oxidierten Formen eine erhöhte Stabilität in der (*Z*)-Konfiguration aufweist.

Auch Wolf, Fox und Fox beobachteten die Entstehung von geringen Mengen des (*Z*)-Isomers nach der Aufarbeitung einer Bulkelektrolyse von (*E*)-1,2-Bis(acetylphenyl)-1',2'-diphenylethen.³⁶⁷ Ebenfalls für die Reduktion geben Hilger *et al.* in einer der wenigen

spektroelektrochemischen Studien zu vergleichbaren Tetraethinylethen-Systemen an,^{xii} dass nach Re-Oxidation der Lösung identische Spektren wie für die Ausgangsverbindung erhalten wurden. Eine Isomerisierung wird bei diesen Systemen im Gegensatz zu einfacheren, eher dem Diphenylethen vergleichbaren Systemen nicht beobachtet.⁸⁵ Auch Phelps und Bard berichten, dass nach vollständiger Oxidation und erneuter Reduktion von (*E*)-1,2-Bis(4-(dimethylamino)phenyl)-1',2'-diphenylethen eine Zusammensetzung erhalten wurde, welche der in der Ausgangsverbindung entspricht.³⁶⁸

Schema 4.9: Zum Vergleich herangezogene (*TPE*-)Verbindungen.



Die Unvollständigkeit der Isomerisierung bei den Tetraphenylethen-Komplexen kann auf die fehlenden sterischen Einflüsse zurückgeführt werden. Im Gegensatz zu den Diphenylethenen wird aus sterischen Gründen keines der beiden Isomere bevorzugt. Bei den (*Z*)-Diphenylethenen bestehen relativ kurze Kontakte zwischen den *ortho*-Protonen der jeweils (*Z*)-ständigen Phenylringe, welche beim (*E*)-Isomer nicht auftreten können. Bei den Tetraphenylethenen bestehen diese Wechselwirkungen aufgrund der vier Phenylsubstituenten am Ethen gleichermaßen für alle Isomere. Das Tetraphenylethen verzerrt sich, indem es eine propellerartige Struktur einnimmt oder einzelne Phenylringe stärker und andere weniger stark aus der Ebene der zentralen Ethenbindung herausgedreht werden

^{xii}(*E*)-4,4'-(3,4-Bis(phenylethynyl)hexa-3-en-1,5-diyne-1,6-diyl)bis(nitrophenyl)

(vgl. Molekülstruktur von **KT-E**: Abb. 4.4 auf Seite 242). Aus den *UV/Vis/NIR-SEC*-Messungen in Abschnitt 4.3.3 auf Seite 268 lässt sich jedoch sogar eine Bevorzugung der (*Z*)-Form [**KT-Z**]⁺ ableiten. Schon durch Oxidation von geringfügigen, kaum nachweisbaren Mengen an [**KT-E**]⁺ und [**KT-Z**]⁺ werden Lösungen erhalten die 56 % bzw. 67 % **KT-Z** enthalten. Auch nach vollständiger Re-Reduktion der Lösung, wird fast doppelt soviel (*Z*)-Isomer nachgewiesen (64 %).

Die Unterschiede zwischen den isomeren Formen **KT-E** und **KT-Z** können zudem nicht mit elektronischen Effekten des Rutheniumvinyl-Substituenten erklärt werden. Der Vergleich der unterschiedlich substituierten Diphenyldiazene im vorherigen Kapitel ist dafür besonders geeignet und zeigt, dass durch die Substitution mit Rutheniumvinyl-Einheiten kaum elektronische Einflüsse auf die zentrale Ethenbindung zu erwarten sind. Alle Parameter, welche für den direkten Nachweis induktiver oder mesomerer Effekte des Rutheniumvinyl-Substituenten geeignet wären, wie z.B. die ¹³C-NMR- und die *IR*-Daten, zeigen für die Neutralspezies nur geringe Auswirkungen auf die *para* zum Vinyl ständigen C-Atome. Die elektronischen Einflüsse des Rutheniumvinyl-Substituenten beschränken sich anhand der ¹³C-NMR-Daten auf die Kohlenstoffatome in der Nähe der Vineinheit.

Es gilt jedoch zu beachten, dass bei der Analyse der Struktur von **KS-cyclo** diverse Anomalien festgestellt werden konnten. Die Geometrie dieser Verbindung ist in vieler Hinsicht gut mit der eines Tetraphenylethens vergleichbar. Auch hier nehmen die Phenylringe eine stark verdrehte Position gegenüber der zentralen Ethenbindung ein. Die Torsion der Ethenbindung in der Ethinyl-Verbindung **Z-Cyclo** ($\theta = -7,5(4)^\circ$) ist sehr gut vergleichbar mit dem bei **KT-mono** ($\theta = 7,8(3)^\circ$ bzw. $13,0(3)^\circ$) beobachteten Wert (Tab. 2.16 auf Seite 51 bzw. Tab. 4.8 auf Seite 239). Auch die Torsionen der Phenylringe gegenüber der Ethen-Bindungsebene $\phi \approx 50^\circ$ bei **Z-Cyclo** und **KT-mono**, zeigen eine hohe Übereinstimmung der Verzerrungen, welche durch den Cyclohexen-Substituenten oder durch zwei zusätzliche Phenylringe hervorgerufen werden. Damit sind aber auch bei **KT-Z** die gleichen, kurzen Abstände der Rutheniumvinyl-Einheiten ($d_{Ru...Ru}$) zu erwarten wie bei **KS-cyclo**. Dort konnten eindeutige, vom Packungsmuster unabhängige Belege dafür gefunden werden, dass die kurzen Abstände der Rutheniumvinyl-Substituenten zu Verzerrungen im Molekül führen. So müssen sich aufgrund der Nähe der sterisch anspruchsvollen P^{*i*}Pr₃-Liganden die Phenylringe von **KS-cyclo** stärker aufrichten als es aufgrund der Wechselwirkung der *ortho*-Protonen untereinander und zu dem Cyclohexenring nötig ist. Auch der Cyclohexenring selbst nimmt eine etwas verzerrte Struktur ein um diese Annäherung der Rutheniumvinyl-Substituenten zu kompensieren. Als Konsequenz für **KT-Z** muss daher festgehalten werden, dass auch

hier eine Annäherung der Rutheniumvinyl-Substituenten bei der Neutralverbindung zu erwarten ist. Die daraus resultierende sterische Spannung sollte dazu führen, dass die (*Z*)-Form gegenüber der (*E*)-Form destabilisiert ist. Sollte sich also ein wie auch immer geartetes Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren einstellen, sollte sich durch die sterischen Einflüsse des Rutheniumvinyl-Substituenten nahezu ausschließlich die (*E*)-Verbindung bilden. Die bevorzugte Bildung von **KS-Z** im Gleichgewicht kann also weder durch sterische Effekte um die zentrale Doppelbindung oder in der Peripherie des Tetraphenylethen-Gerüsts noch durch elektronische Effekte hinreichend erklärt werden.

Da bei der Neutralverbindung keine Bevorzugung der (*Z*)-Geometrie ausgemacht werden kann muss in Betracht gezogen werden, dass das (*Z*)-Isomer einer der oxidierten Formen eine höhere Stabilität aufweist als das (*E*)-Isomer im gleichen Oxidationszustand. Dies wäre in hohem Maße ungewöhnlich, da auf Stufe des Radikalkations z.B. die schnelle elektrokatalytische Isomerisierung der (*Z*)-Diphenylethene eine starke Stabilisierung der (*E*)-Form erwarten ließe. Bei den Tetraphenylethenen werden im Gegensatz zu den Diphenylethenen jedoch starke Veränderungen in der Molekülgeometrie der oxidierten Formen gegenüber der der Neutralverbindung beobachtet.¹⁶⁵ Aufgrund der Vergrößerung des C=C-Bindungsabstandes findet bei **TPE-OMe₄** eine starke Torsion um die Ethenbindung statt (von $\theta^\circ = 3,8^\circ$ über $\theta^\circ = 30,5^\circ$ zu $\theta^\circ = 61,6^\circ$).¹⁶⁵ Auf diese Weise wird die stärkere Repulsion zwischen den *ortho*-Protonen der (*Z*)-ständigen Phenylringe gelöst. An den chinoiden Verzerrungen, welche bei fortschreitender Oxidation deutlich zunehmen (12 % *vs.* 37 % *vs.* 80 % bzw. 51 %), kann nachgewiesen werden, dass eine zweigeteilte Struktur entsteht, bei der jeweils zwei unterschiedliche Phenylringe in 1,1'-Position des Ethens gebunden sind. Diese Veränderungen treten genauso auch in der Molekülstruktur des [**TPE-A₄**]⁺ (Schema 4.9 auf Seite 281) im Kristall auf. Auch für **KT-tetra**^(PH₃) konnte mithilfe einer quantenchemischen Betrachtung eine Schwächung der Doppelbindung und eine Rotation um die zentrale Ethenbindung nachgewiesen werden. Die berechneten Strukturen und die charakteristischen Bindungsabstände sind in Abb. 4.18 auf der nächsten Seite dargestellt (Details zur Rechnung siehe Lit.:^{63,86}). Deutlich erkennbar ist die Verdrehung der Diphenylmethylen-Ebenen, welche von $\theta^\circ = 13,8^\circ$ auf $\theta^\circ = 33,0^\circ$ zunimmt. Die Zunahme fällt aufgrund des geringen Anteils des Brückenliganden zur Oxidation etwas geringer aus als bei **TPE-OMe₄** ($\theta^\circ = 61,6^\circ$) oder dem **TPE-A₄** ($\theta^\circ = 52,7^\circ$).^{165,373}

Belege für eine (*Z*)-Anordnung finden sich in den spektroskopischen Daten. Die *IR-SEC*-Daten für das Radikalkation zeigen jedoch im Bereich der δ_{C-H} , $\nu_{C\approx C}$ -Schwingungen ein Bandenmuster, welches nicht mit dem von [**KS-E**]⁺ übereinstimmt. Die *IR*-

Spektroskopie bietet sich an, da sie naturgemäß empfindlicher gegenüber Veränderungen der Symmetrie ist als andere Methoden. Die Radikalkationen der (*E*)-disubstituierten Verbindungen ($[KS-E]^+$, $[KT-tri]^+$ und $[KT-tetra]^+$) zeigen eine ungewöhnlich intensive Bande bei 1157 cm^{-1} , während sowohl die Verbindung $[KS-cyclo]^+$ als auch $[KT-E/Z]^+$ nur eine Bande mittlerer Intensität in diesem Bereich aufweisen. Bei letzteren beiden Verbindungen wird auch eine zusätzliche Bande mittlerer Intensität bei 1200 cm^{-1} ($[KS-cyclo]^+$) bzw. 1203 cm^{-1} ($[KT-E/Z]^+$) beobachtet. Diese Bande hat vor allem auch für die Dikationen beider Verbindungen eine relativ hohe Intensität und wird nicht bei $[KS-E]^+$ beobachtet. Dies sind zweifelsfrei nur Indizien für eine mögliche (*Z*)-Konfiguration der Doppelbindung, eine Unterscheidung der beiden isomeren Verbindungen ist jedoch auf spektroskopischem Wege und ohne die Kenntnis der Spektren der beiden reinen isomeren Verbindungen nur durch den Vergleich mit anderen, ähnlichen Verbindungen möglich.

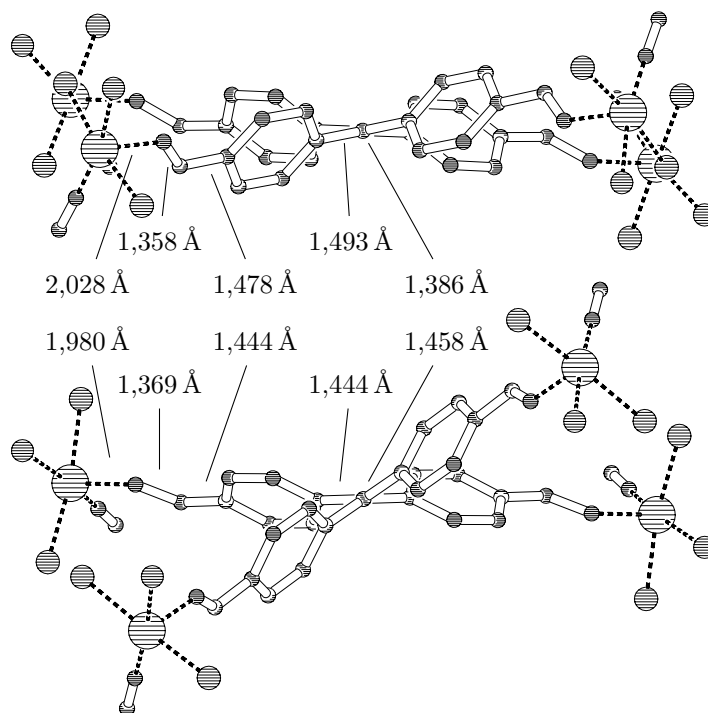


Abbildung 4.18.: Abbildung der berechneten Struktur von $KT-tetra^{(PH_3)}$ (oben) und $[KT-tetra^{(PH_3)}]^{2+}$ (unten); die chinoiden Verzerrungen betragen $q = 23\%$ bei $KT-tetra^{(PH_3)}$ und $q = 59\%$ bei $[KT-tetra^{(PH_3)}]^{2+}$ (siehe Lit.:⁸⁶).

Dies ist bei dem Tetraphenylethen-Derivat **TPE-fix-OMe₂** und seinem nicht fixierten Pendant (*E,Z*)-**TPE-Me₂-OMe₂** (Schema 4.9 auf Seite 281) möglich, welche von den

Gruppen um Kochi bzw. Rathore untersucht wurden.^{165,356} Beide Verbindungen zeigen ein nahezu identisches *UV/Vis/NIR*-Spektrum des Radikalkations und ein identisches elektrochemisches Verhalten. Beide Oxidationspotentiale werden lediglich aufgrund des geringfügigen *-I*-Effekts des Phenyl-Substituenten gleichsam um 20 mV zu anodischeren Potentialen verschoben. Die Halbstufenpotentialaufspaltung zwischen erster und zweiter Oxidation ist für beide Verbindungen mit $\Delta E_{1/2} = 150$ mV identisch. Dies würde eine (*Z*)-Anordnung auch für $[(E,Z)\text{-TPE-Me}_2\text{-OMe}_2]^+$ bestätigen. Obwohl Rathore *et al.* in der Diskussion darauf nicht weiter eingehen, lässt sich bei genauerer Betrachtung der Kristallstrukturdaten von $[(E,Z)\text{-TPE-Me}_2\text{-OMe}_2]^+$ und $[\text{TPE-OMe}_4]^{2+}$ feststellen, dass beide oxidierten Moleküle in einer (*Z*)-Konfiguration kristallisieren. Beim Dikation $[\text{TPE-OMe}_4]^{2+}$ äußert sich dies nur anhand der C_e-Ph-Bindungslängen bzw. der chinoiden Verzerrung der Phenylringe.¹⁶⁵ Die Wechselwirkungen mit den Gegenionen, welche entscheidend für das Packungsmuster im Kristall sein können sind jedoch in beiden Strukturen nicht klar zu erkennen.

Die Strukturänderungen werden in ganz ähnlicher Weise auch bei den Radikalanionen und Dianionen der Tetraphenylethene beobachtet. Die Tetraphenylethen-Anionen sind in Bezug auf Wechselwirkungen mit Gegenionen sehr gut untersucht. Die Rotation der Diphenylmethylen-Einheiten führt ebenfalls erst beim Dianion zu einem Abbau des sterischen Anspruchs im Bereich der Ethenbindung (Molekülstruktur von $[\text{TPE}]^{2-} \cdot 2\text{Na}^+ \cdot (\text{Et}_2\text{O})_2$ im Kristall: $\theta = 58^\circ$).⁴⁰⁹ Dadurch sind beide Natrium-Gegenionen zu den jeweils (*Z*)-ständigen Phenylringen assoziiert. Nur für die (*Z*)-ständigen Phenylringe ist diese Art der η^6 -Koordination sowohl zu den Phenylringen als auch zu den Ethen-C-Atomen möglich, auf welche sich bei $[\text{TPE}]^{2-}$ jeweils in etwa $\frac{1}{3}$ der Gesamtladungsdichte verteilen. Die sterische Spannung wird lediglich zwischen den (*Z*)-ständigen Phenylringen reduziert. Die Torsion der Phenylringe und die sich daraus ergebende geringere Überlappung der Molekülorbitale der geminal ständigen Phenylringe bleibt aufgrund der Wechselwirkung der *ortho*-Phenylprotonen bestehen.²³¹ Diese Eigenschaften sind verantwortlich für die hohe Tendenz der Radikalanionen des Tetraphenylethens zur Disproportionierung. Das Dianion bildet ein enges Ionenpaar mit Kationen der Alkalimetalle sowohl im Feststoff als auch in flüssiger Lösung, während für das Radikalanion bei Raumtemperatur ein solvensgetrenntes Ionenpaar beobachtet wird.^{404–406,408,410} Die starke Assoziation mit dem Gegenion führt zu einer Stabilisierung des Dianions, während das nur schwach koordinierte Radikalanion keinen nennenswerten Energiegewinn durch die Assoziation mit dem Gegenion erfährt.

Auch dies ist natürlich kein Beleg dafür, dass die Moleküle in Lösung in einer (*Z*)-Konfiguration vorliegen. Kristallisationsprozesse finden auf einer extrem langsamen Zeitskala statt, so dass sich das Gleichgewicht kontinuierlich zugunsten der Verbindung verschiebt, welche die im Kristall stabilere Struktur ausbildet. Packungseffekte und schwache Wechselwirkungen tragen maßgeblich zur Stabilisierung der Struktur bei, wie die hier vorgestellten Molekülstrukturen der Vinylkomplexe eindrucksvoll belegen.^{xiii} Die Messungen von Roberts und Szwarc sowie von Garst, Zabolotny und Cole belegen jedoch, dass das Kontaktionenpaar auch in Lösung Bestand hat.^{405,406} Die in Abschnitt 4.3.1.2 auf Seite 254 beschriebenen Studien zur Abhängigkeit der Voltammogrammen von der Leitsalzkonzentration belegen, dass auch die hier untersuchten kationischen Rutheniumvinyl-Komplexe in Lösung zur Ionenpaarung mit dem PF_6^- -Gegenion befähigt sind. Zusammen mit der Stabilisierung der (*Z*)-Formen in den Molekülstrukturen von $[(E,Z)\text{-TPE-Me}_2\text{-OMe}_2]^{+}$ und $[\text{TPE-OMe}_4]^{2+}$ im Kristall durch die Assoziation mit den SbCl_6^- -Gegenionen und kann der hohe (*Z*)-Anteil von ***KT-E/Z*** in Lösung nach den *UV/Vis/NIR-SEC*-Messungen erklärt werden. Es ist anzunehmen, dass auf der Stufe der Neutralverbindung aufgrund der oben besprochenen sterischen Abstoßung der P^iPr_3 -Liganden die (*E*)-Verbindung eine höhere Stabilität aufweist. Aufgrund der nur kleinen Komproportionierungskonstante wird ein Gleichgewicht zwischen allen Oxidationsstufen so lange aufrecht erhalten, so lange keine vollständige Oxidation zum Dikation bzw. keine vollständige Reduktion zur Neutralverbindung erfolgt ist. Dies ermöglicht die Einstellung eines variablen Isomerenverhältnisses, dessen genauer Wert von der Äquilibrierungszeit, den Konzentrationsverhältnissen zwischen den jeweiligen Redox-Formen und der Ionenkonzentration insgesamt abhängt.

Wiederum stellt sich die Frage, ob die Isomerisierung auf der Stufe des Radikalkations oder des Dikations stattfindet. Mehrere Indizien sprechen für eine Isomerisierung auf der Stufe des Dikations. Die Ergebnisse von Rathore *et al.* legen eine starke Schwächung der zentralen Ethenbindung erst für das Dikation nahe.¹⁶⁵ Der Metallbeitrag zur Oxidation von $\approx 43\%$ (entsprechend $\Delta\nu_{\text{CO}} = 56\text{ cm}^{-1}$ für $[\text{KT-mono}]^{+}$) führt zudem zu einer geringeren Schwächung der zentralen Doppelbindung bei der Oxidation. Auch die starke Assoziation mit den Gegenionen auf der Stufe des Dikations spricht für eine Isomerisierung, welche entweder konzertiert mit der zweiten Oxidation oder auf Stufe des Dikations stattfindet. Das Radikalkation kann dennoch eine (*Z*)-Form oder aber

^{xiii}Vgl. Packungsdiagramme von ***KS-E***, ***KS-Z*** und ***KT-E***; die in Lösung stark fluktuierenden Cl–H-Wechselwirkungen mit CH_2Cl_2 -Lösungsmittelmolekülen führen zu immer wiederkehrenden Bindungsmustern im Kristall. Diese können extreme Verzerrungen im Molekül verursachen, welche in Lösung sicherlich keinen Bestand haben.

auch ein Gemisch aus beiden Isomeren sein. Weder die *UV/Vis*- noch die *IR*-Messungen lassen aufgrund fehlender schlüssiger Beweise eine Aussage darüber zu. Dies heißt im Umkehrschluss aber auch nicht, dass die höher substituierten Derivate **KT-tri** und **KT-tetra** ebenfalls (*Z*)-konfigurierte Radikalkationen oder Dikationen aufweisen. Die $\delta_{C-H}, \nu_{C\approx C}$ -Banden der Kationen legen im Gegenteil sogar nahe, dass es sich um (*E*)-konfigurierte Verbindungen handelt. Wie bei **KS-E** wird auch bei diesen beiden Verbindungen ein starker hyperchromer Shift der *IR*-Bande bei 1157 cm^{-1} beobachtet. Zudem können bei den mehrfach substituierten Verbindungen gleichzeitig eine (*E*)-Konfiguration und eine starke Ionenpaarung wie bei der (*Z*)-Verbindung eingenommen werden. Es befindet sich immer auch ein Rutheniumvinyl-Fragment in (*Z*)-Position.

4.4.2. Diskussion der cyclovoltammetrischen Ergebnisse

Die cyclovoltammetrischen Experimente zeigen ein Verhalten der Rutheniumvinyl-substituierten Tetraphenylethene, das sich von dem anderer Anisyl- oder Dimethylamino-substituierter Verbindungen unterscheidet.^{165,366,368} Diese zeigen unabhängig von der Substitution mit funktionellen Gruppen und dem Medium immer jeweils zwei Oxidationen, die entweder als Zweielektronenoxidation oder als zwei aufeinander folgende Oxidationen auftreten. Nur für das **TPE-A₄** werden insgesamt vier Oxidationen in zwei Wellen beobachtet.^{xiv} Bei den Rutheniumvinyl-Verbindungen hingegen kann eine Unterteilung in zwei Typen von Verbindungen vorgenommen werden. Zum *Typ I* zählen **KT-E**, **KT-Z**, **KT-tri** und **KT-tetra**. Diese Derivate zeigen bis ca. 1,0 V *vs.* Fc/Fc^+ exakt die Anzahl an Oxidationsprozessen, die der Anzahl ihrer Rutheniumvinyl-Substituenten entspricht. Das führt dazu, dass zum Beispiel bei **KT-tri** eine zweite, einer Einelektronenoxidation entsprechende Welle beobachtet wird. Zum *Typ II* gehören die Verbindungen **KT-mono** und **KT-gem**. Sie zeigen einen Oxidationsprozess mehr als Rutheniumvinyl-Substituenten vorhanden sind. Diese Oxidation wird 530 mV (**KT-mono**) bzw. 480 mV (**KT-gem**) anodisch von der ersten Oxidationswelle beobachtet.^{xv}

Diese Aufspaltung zwischen den beiden Oxidationswellen bei z.B. **KT-mono** ist für ein Tetraphenylethen ungewöhnlich hoch. Die Oxidationen der einfach substituierten Tetraphenylethene wurden in den Serien zur Untersuchung der Einflüsse der Substitution auf die Cyclovoltammogramme nicht beschrieben.^{85,368} Dies ist vermutlich auf eine Irre-

^{xiv} 2- e^- -Oxidation bei -300 mV und zwei konsekutive 1- e^- -Oxidation bei 670 mV in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ *vs.* Fc/Fc^+ .³⁸⁰

^{xv} Differenz zwischen erster und zweiter (**KT-mono**) bzw. zweiter und dritter Oxidation (**KT-gem**: aus den *Square-Wave*-Messungen ermittelt).

versibilität der elektrochemischen Prozesse zurückzuführen. Die wohl größten bekannten Aufspaltungen wurden von Rathore *et al.* für das Tetrakis(4-methylphenyl)ethen mit 270 mV und von Phelps und Bard für das 1,1'-Bis(4-(dimethylamino)phenyl)-2,2'-diphenylethen mit $\Delta E_{1/2} = 280$ mV berichtet.^{xvi} Beide Halbstufenpotentialaufspaltungen sind jedoch deutlich kleiner als die bei **KT-mono**. Zudem wird bei dem Dimethylamino-substituierten Derivat im Gegensatz zu **KT-gem** trotz der 1,1'-Disubstitution nur ein Einelektronenprozess bei der ersten Welle beobachtet.

Die Shifts der Carbonylbanden nach einfacher (**KT-mono**: $\Delta\nu_{CO}^{0/+} = 56$ cm⁻¹) bzw. zweifacher Oxidation (**KT-gem**: $\Delta\nu_{CO}^{0/2+} = 60$ cm⁻¹) lassen den Schluss zu, dass die Oxidationsprozesse innerhalb der ersten Welle der beiden Komplexe auf Oxidationen der Rutheniumstyryl-Einheiten zurückgehen. Die Verbindungen des *Typus* II zeigen somit eine erste Oxidationswelle mit deutlichem Metallbeitrag und so vielen Einelektronenschritten wie Rutheniumvinyl-Substituenten im Molekül vorhanden sind. Die Aufspaltung der ersten Oxidationswelle in **KT-gem** geht zumindest teilweise auf eine elektronische Kommunikation der beiden Rutheniumvinyl-Einheiten zurück. Von einer Ineffizienz der Kreuzkonjugation, wie von Ammar und Savéant oder Hilger *et al.* aufgrund der niedrigen Halbstufenpotentialaufspaltung der ersten Welle ihrer vierfach substituierten Systeme prognostiziert wurde,^{xvii} kann daher keine Rede sein.^{85,364}

Die zweiten Oxidationswellen weisen aufgrund der geringeren Carbonylbanden-Verschiebungen (**KT-mono**: $\Delta\nu_{CO}^{+/2+} = 20$ cm⁻¹) und (**KT-gem**: $\Delta\nu_{CO}^{2+/3+} = 9$ cm⁻¹) einen hohen Beitrag des Brückenliganden zur Oxidation auf. Das elektrochemische Verhalten der *Typ* II-Verbindungen ist damit Ausdruck der Zweiteilung der Struktur. Zuerst wird die Diphenylmethyliden-Einheit mit den Rutheniumstyryl-Redoxzentren oxidiert. Im Anschluss wird dann die zweite, unsubstituierte Diphenylmethyliden-Einheit oxidiert. Die Halbstufenpotentiale der zweiten, am organischen Liganden zentrierten Oxidation sind bei beiden Verbindungen **KT-mono** und **KT-gem** vergleichbar (720 mV *vs.* 780 mV). Es wäre zu erwarten, dass das Oxidationspotential aufgrund der Vergrößerung des π -konjugierten Systems mit der Anzahl der Rutheniumvinyl-Substituenten sinkt. Das Potential von **KT-gem** liegt trotz seiner zwei Rutheniumvinyl-Zentren höher, da

^{xvi}Tetrakis(4-methylphenyl)ethen: $E_{1/2}^{0/+} = 640$ mV und $E_{1/2}^{+/2+} = 910$ mV in CH₂Cl₂/NBu₄PF₆ *vs.* Fc/Fc⁺; ¹⁶⁵ 1,1'-Bis(4-(dimethylamino)phenyl)-2,2'-diphenylethen: $E_{1/2}^{0/+} = 90$ mV und $E_{1/2}^{+/2+} = 370$ mV, jeweils 1-e⁻-Oxidationen, zweite Oxidation partiell reversibel; in CH₂Cl₂/NBu₄ClO₄ *vs.* Fc/Fc⁺; Umrechnung der Werte auf Fc/Fc⁺-Skala siehe Lit.:²²³

^{xvii}Es muss dabei beachtet werden, dass bei Hilger *et al.* wohl eine Verwechslung der Abbildungen der Cyclovoltammogramme von (E)- und 1,1'-disubstituierten Verbindungen stattfand. Nur so können Text und Abbildungen miteinander in Einklang gebracht werden. Berücksichtigt man dies, wird eine gute Übereinstimmung der Cyclovoltammogramme mit der hier untersuchten Serie erhalten.

die Elektronendichte aufgrund der zwei vorangehenden Oxidationen (im Gegensatz zu einer bei **KT-mono**) bereits stark erniedrigt ist.

Die *Typ I*-Verbindungen weisen durchweg eine sehr geringe Aufspaltung der Halbstufenpotentiale der ersten beiden Oxidationsprozesse auf. Beide Diphenylmethyliden-Einheiten tragen mindestens einen Rutheniumvinyl-Substituenten. Im Verlauf der ersten beiden Oxidationen wird jede Diphenylmethyliden-Einheit je einmal oxidiert. Für die Verbindung **KT-E/Z** kann demzufolge keine weitere Oxidation im elektrochemischen Fenster des Leitelektrolyten beobachtet werden. Beide Diphenylmethyliden-Einheiten sind bereits einmal oxidiert, so dass eine weitere, am organischen Brückenliganden zentrierte Oxidation, energetisch ungünstig wird. Auch die Energien der ν_{CO} -Schwingungen geben das Fehlen der Zweiteilung der Struktur bei den *Typ I*-Verbindungen wieder und bestätigen die Elektronendichteverteilung in den Molekülen. Die Verschiebung der Carbonylbande bei vollständiger Oxidation der Verbindung mit nur einem Rutheniumvinyl-Substituenten in jeder Hälfte des Tetraphenylethen-Brückenliganden, also von $[\mathbf{KT-E/Z}]^{2+}$, liegt mit 1962 cm^{-1} deutlich unterhalb des Wertes, welcher im Derivat mit zwei Zentren pro Diphenylmethyliden-Einheit gefunden wird (**KT-gem**: $\nu_{CO} = 1971\text{ cm}^{-1}$). Dieser Unterschied von 9 cm^{-1} ist signifikant im Vergleich zu einer Gesamtverschiebung von 51 cm^{-1} bzw. 60 cm^{-1} bei zweifacher Oxidation. Er belegt eine deutliche Lokalisation der Ladung auf eine Diphenylmethyliden-Einheit für $[\mathbf{KT-gem}]^{2+}$. Dies führt zu der beobachteten, stärkeren ν_{CO} -Verschiebung und verursacht die höhere Aufspaltung der Oxidationspotentiale zwischen der ersten und der zweiten Oxidation von **KT-gem**. In $[\mathbf{KT-E/Z}]^{2+}$ hat hingegen jede der beiden Diphenylmethyliden-Einheiten gleichviel Elektronendichte verloren.

Diese Einteilung in die beiden Typen ist auch mit den Ergebnissen der *UV/Vis/NIR-SEC* konform. Die vollständig oxidierten *Typ I*-Verbindungen zeigen vergleichbare Spektren mit jeweils zwei intensiven Banden. Es werden nur geringfügige hypsochrome Shifts der A-Bande mit steigender Anzahl an Rutheniumvinyl-Substituenten beobachtet ($11000\text{ cm}^{-1} < 11200\text{ cm}^{-1} < 11600\text{ cm}^{-1}$: $[\mathbf{KT-E/Z}]^{2+} < [\mathbf{KT-tri}]^{3+} < [\mathbf{KT-tetra}]^{4+}$). Auch die *Typ II*-Verbindungen mit vollständig oxidierten Rutheniumvinyl-Einheiten zeigen vergleichbare Spektren. Sie weisen im Gegensatz zu den *Typ I*-Verbindungen mehrere, weniger intensive Übergänge auf. Die A-Bande dieser Verbindungen zeigt kaum Verschiebungen ($9800\text{ cm}^{-1} \approx 9900\text{ cm}^{-1}$: $[\mathbf{KT-mono}]^{+} \approx [\mathbf{KT-gem}]^{2+}$). Ein ähnliches Verhalten wird auch für die Neutralverbindungen der ethinylsubstituierten Derivate beobachtet. Auch bei diesen werden zwei Banden beobachtet, welche für die *Typ I*-Verbindungen (**TPE-E**, **TPE-Z**, **TPE-tri** und **TPE-tetra**) nur ge-

ringfügige Rotverschiebungen^{xviii} und eine Zunahme der Intensität des Bandenmaximums zeigen (Abb. 4.1 auf Seite 234). Im Gegensatz dazu werden bei den beiden Verbindungen mit den Ethinyl-Substituenten in nur einer der beiden Diphenylmethylen-Einheiten mehrere weniger intensive Übergänge beobachtet. Bei den neutralen Rutheniumvinyl-Komplexen hingegen ist eine solche Einteilung in zwei Typen nicht möglich. Es sind sehr deutliche Einflüsse des Substitutionsmusters zu erkennen, welche sich aus den unterschiedlichen Übergangsdipolmomenten für die gemischten *ILCT/MLCT*-Übergänge aufgrund der unterschiedlichen Symmetrie und der unterschiedlichen Wechselwirkung der Rutheniumvinyl- mit den Tetraphenylethen-Grenzorbitalen ergeben.

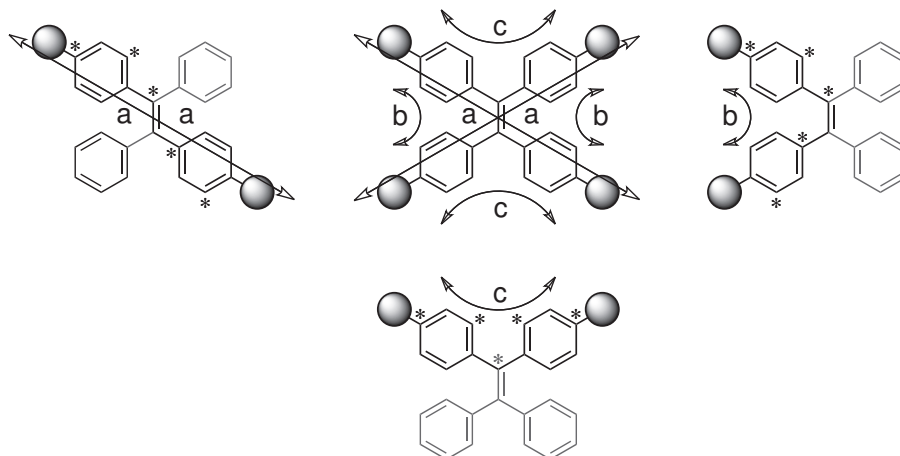
Im Gegensatz zu den *Typ I*-Verbindungen scheint die Ionenpaarung für die *Typ II*-Verbindungen keine Rolle zu spielen. Dies belegt die hohe Halbstufenpotentialaufspaltung zwischen den ersten beiden Oxidationsprozessen von ***KT-gem***, welche in dieser Form bei keiner der *Typ I*-Verbindungen beobachtet wird. Anhand der Strukturen des [***TPE***][−] 2 Na⁺·(Et₂O)₂-Kontaktionenpaars mit der starken Wechselwirkung zu den (*Z*)-ständigen Phenylringen erscheint dies logisch. Die sterische Spannung im Bereich der 1,1'-disubstituierten Phenylringe wird im Gegensatz zu der im Bereich der (*Z*)-ständigen Phenylringe nicht reduziert.²³¹ Es kann sich daher kein Kontaktionenpaar ausbilden. Die *Typ II*-Verbindungen weisen zudem im Gegensatz zu denen des *Typus I* keine Substituenten in (*Z*)-Stellung auf. Folglich wird keine Stabilisierung des Dikations gegenüber dem Radikalkation und auch keine Absenkung des zweiten Oxidationspotentials beobachtet.

4.4.3. Diskussion der elektronischen Wechselwirkung

Zu klären bleibt die Frage, über welchen der drei Pfade, die in Schema 4.10 auf der nächsten Seite nochmals dargestellt sind, bevorzugt Kommunikation stattfindet und wie stark diese jeweils ist. Nach den Ergebnissen der elektrokatalytischen Isomerisierung der Kationen von ***KT-E/Z*** ist klar, dass für [***KT-E/Z***]⁺ keine sinnvollen Aussagen bezüglich der elektronischen Wechselwirkung zu treffen sind. Zwar entspricht der $\Delta\rho$ -Wert von 0,15 dem erwarteten Verhalten, demgemäß sich aufgrund der Rotation der Phenylringe ($\phi \approx 30^\circ$) die Konjugation um ca. 25 % verringert ($\Delta\rho = 0,14$). Bei der Analyse der langwelligen Absorptionsbanden werden hingegen bereits starke Abweichungen von der theoretischen Halbwertsbreite $\tilde{\nu}_{1/2}^0$ beobachtet, so dass nicht ausgeschlossen ist, dass beide Radikalkationen [***KT-E***]⁺ und [***KT-Z***]⁺ gleichzeitig in der Lösung vorliegen.

^{xviii}z.B. bei der A-Bande: $\Delta\tilde{\nu}_{max} = 800 \text{ cm}^{-1}$ $\Delta\tilde{\nu}_{max} = 500 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\tilde{\nu}_{max} = 500 \text{ cm}^{-1}$ beim Übergang von ***TPE-E*** über ***TPE-Z*** und ***TPE-tri*** zu ***TPE-tetra***.

Schema 4.10: Mögliche Konjugationspfade in vierfach substituierten Ethenen nach Diederich.³⁷⁵ **a:** *trans*-linear; **b:** *cis*-linear; **c:** geminal-kreuzkonjugiert.



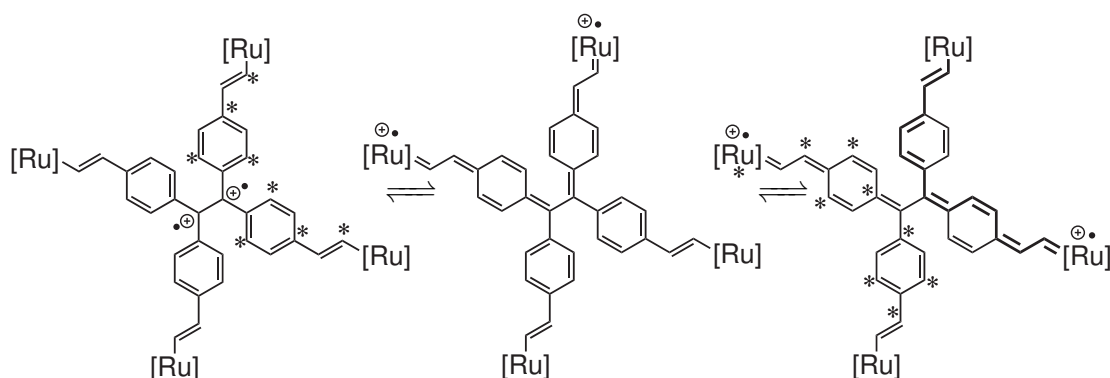
Die *IR-SEC*- und *UV/Vis/NIR-SEC*-Messungen der oxidierten Formen der Tetraphenylethen-Komplexe ermöglichen demzufolge nur für ***KT-gem*** eine Aussage über die elektronische Wechselwirkung im Molekül. Hier wurde ein deutlich niedrigerer Delokalisationsparameter von $\Delta\rho = 0,08$ beobachtet (Abschnitt 4.3.2.1 auf Seite 264). Dieser stimmt sehr gut mit den Ergebnissen aus der *UV/Vis/NIR-SEC* für das gemischtvalente Radikalkation überein (Abschnitt 4.3.3.1 auf Seite 277). Der aus dem Matrixkopplungselement für die langwellige Bande ermittelte α -Wert (0,067–0,080) entspricht dem aus der *IR-SEC* ermittelten $\Delta\rho$ -Wert. Der aus der theoretischen Halbwertsbreite ermittelte Γ -Wert (0,01) weicht, vermutlich aufgrund der Überlagerung mit der B-Bande von dem erwarteten Verhalten ab. Das Matrixkopplungselement liegt bei ca. 400 cm^{-1} , wobei der genaue Zahlenwert davon abhängt, welcher Ladungstransferabstand r_{ab} eingesetzt wird. Bei ***KT-gem***⁺ liegen die Werte von r_{ab} im Bereich des „through-bond“- ($d_{C-C} = 11,66\text{ Å}$) beziehungsweise des „through-space“-Abstandes ($d_{C-C} = 9,93\text{ Å}$) zwischen den C_β -Atomen der Rutheniumvinyl-Einheiten. Das Matrixkopplungselement liegt deutlich oberhalb des Wertes von $H_{ab} = 200\text{ cm}^{-1}$, welcher üblicherweise als Grenze für adiabatischen Elektronentransfer angesehen wird.⁴⁰ Er ist damit auch deutlich höher als der Wert, welcher für eine „through-space“-Wechselwirkung zu erwarten wäre. Richardson und Taube ermittelten z.B. für die Wechselwirkung zwischen nicht über das π -Gerüst miteinander wechselwirkenden *meta*-Dicyanophenyl- oder Dicyano-[2.2]-paracyclophan-verbrückten Bis(pentaaminruthenium)-Einheiten H_{ab} -Werte von ca. 50 cm^{-1} .⁶⁵ Demzufolge ist bei ***KT-gem***⁺ nicht nur eine „through-space“-Wechselwirkung sondern

auch eine Interaktion über das kreuzkonjugierte π -Gerüst wirksam. Die Daten aus der *UV/Vis/NIR-SEC*-Messung müssen jedoch mit Vorsicht betrachtet werden. Wie in Abschnitt 2.3.4.2 auf Seite 106 dargelegt, gelingt die Zuordnung eines *IVCT*-Charakters zu der langwelligen Bande nur in seltenen Fällen. Bei den Rutheniumvinyl-Komplexen ist dies eigentlich nur für die Diphenyldiazen-verbrückten Komplexe im vorherigen Kapitel möglich (Abschnitt 3.5.2.2 auf Seite 182). Da eine quantenchemische Betrachtung der Verbindung zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht vorliegt, muss die Analyse der langwelligen Bande unter Vorbehalt gestellt werden.

Der $\Delta\rho$ -Parameter ist von seiner Aussagekraft deutlich höher einzuschätzen, da er nicht von den Unwägbarkeiten des Elektronentransferabstandes oder dem Bandencharakter der langwelligen Übergänge abhängig ist. Trotz der ungeklärten Isomerenverhältnisse von $[KT-E/Z]^+$ und der Unsicherheiten, mit denen die Daten der langwelligen *Vis/NIR*-Banden behaftet sind, kann die Serie daher mithilfe der *IR-SEC*-Messungen und zusammen mit den Ergebnissen der Diphenylethen-Verbindungen ergänzt und vervollständigt werden. Mit Ausnahme der Effekte aufgrund der Torsion der Phenylringe (von ***KT-E*** gegenüber ***KS-E***) ist es damit möglich, die Stärke der Wechselwirkung über die drei Pfade zu vergleichen. Die Kommunikation zwischen (*E*)-ständigen Rutheniumvinyl-Einheiten ist mit $\Delta\rho = 0,19$ am stärksten. Dies entspricht dem Pfad ***a*** in Richtung *trans*-linearer Konjugation. Die beiden anderen Pfade unterschieden sich nur geringfügig voneinander. Die *cis*-lineare Wechselwirkung ***b*** ist mit $\Delta\rho = 0,09$ vergleichbar mit der über den kreuzkonjugierten Pfad ***c*** ($\Delta\rho = 0,08$). Wiederum kann keine Ineffizienz der Kreuzkonjugation konstatiert werden. Vielmehr ist ihre Stärke absolut vergleichbar mit der der *cis*-linearen Wechselwirkung. Die weitgehende Entsprechung dieser beiden Kopplungen ist ungewöhnlich. Der Blick auf Schema 4.10 auf der vorherigen Seite zeigt, dass es sich bei der geminalen Kopplung um eine „alike“-Kopplung handelt, welche nach Solomon *et al.* im Bereich der π -Orbitale gleich Null ist.³⁷⁷ Es wird üblicherweise nur eine geringe Wechselwirkung über das σ -Gerüst beobachtet. Die Gruppe um Lüthi konnte jedoch in theoretischen Arbeiten zeigen, dass unter Umständen die geminal-kreuzkonjugierte Kopplung sogar stärker ist als die *trans*-lineare.^{411–413} Dies ist abhängig von der Substitution, also ob Akzeptor- oder Donor-substituierte 1,1'-Diethinylethene bzw. 1,2-Diethinylethene betrachtet werden. Eine experimentelle Bestätigung dieses Befundes ist zur Zeit jedoch noch nicht bekannt. Von Xi *et al.* wurde zwar für (*Z*)-***RuXap*** eine *cis*-lineare Wechselwirkung beobachtet (vgl. Schema 4.9 auf Seite 281), eine „alike“-Kopplung über ***TCNE-RuXap*** konnte jedoch nicht festgestellt werden.⁴¹⁴ Dies kann unter Umständen auf die vielfältigen Einflüsse zurückgeführt werden, wel-

che die Kopplung über kreuzkonjugierte Pfade beeinflusst. Kocherzhenko *et al.* zeigten in theoretischen Arbeiten, dass das Ausmaß an Kreuzkonjugation von der Länge des Substituenten oder etwaigen Ladungen in 2-Position des 1,1'-Diethinylethens abhängt und auf diese Weise eine Art molekularer Transistor konstruiert werden kann.⁴¹⁵ Unter Umständen führt hier die positive Partialladung oder der veränderte Donorcharakter der Rutheniumvinyl-Einheit zu einer Steigerung der Effizienz elektronischer Kommunikation über den Pfad *c*.

Schema 4.11: Resonanzformeln des Dikations von **KT-tetra**.



Die große Halbstufenpotentialaufspaltung zwischen zweiter und dritter Oxidation von **KT-tetra** und das Bandenmuster der ν_{CO} -Banden von $[\mathbf{KT-tetra}]^{2+}$ und $[\mathbf{KT-tri}]^{2+}$ kann mit den nur mäßigen Kopplungsstärken über alle drei Pfade nicht hinreichend erklärt werden. Auch verlaufen die Trends der Halbstufenpotentialaufspaltungen der disubstituierten Verbindungen gerade entgegengesetzt zu den Trends der $\Delta\rho$ -Parameter aus der *IR-SEC*. Die am schwächsten wechselwirkende Verbindung **KT-gem** weist die größten $\Delta E_{1/2}$ -Werte auf, während das relativ stark wechselwirkende (*E*)-Diphenylethen **KS-E** nur eine sehr geringe Aufspaltung der Oxidationsprozesse zeigt. Dies steht keineswegs im Widerspruch zueinander. Es ist lediglich ein Beleg für die mangelnde Eignung von $\Delta E_{1/2}$ zur Ermittlung der elektronischen Kopplung in derartigen Systemen. Ionenpaarung bzw. Gegenioneneffekte spielen eine größere Rolle dafür als die „through-bond“-Wechselwirkung zwischen den beiden Redoxzentren. Das entspricht dem von Diallo *et al.* in einer Serie *ortho*-, *meta*- und *para*-substituierter Bis(ethinylferrocenyl)phenylene beobachteten Verhalten.²⁵⁴ Aufgrund des Fehlens von elektronischer Wechselwirkung in diesen Systemen lässt sich die mit dem Abstand der Redoxzentren ($E_{1/2}^{ortho} > E_{1/2}^{meta} > E_{1/2}^{para} \approx 0$) abnehmende Aufspaltung der Halbstufenpotentiale auf rein elektrostatische Effekte

zurückführen. Bei den Tetraphenylethen-Komplexen können die $\Delta E_{1/2}$ -Werte jedoch nicht allein auf die elektrostatische Wechselwirkung durch den Raum („through-space“) zurückgeführt werden. Die elektrostatischen Effekte mögen eine Rolle für die unterschiedlichen Halbstufenpotentialaufspaltungen zwischen **KS-cyclo** und **KS-E** bzw. zwischen **KT-gem** und **KS-E** spielen, für den Vergleich von **KS-cyclo** und **KT-gem** ist diese Erklärung jedoch nicht geeignet. **KS-cyclo** weist den Berechnungen zufolge einen kleineren Abstand zwischen den Rutheniumvinyl-Zentren auf als **KT-gem**.^{xix} Dennoch wird ein deutlich größerer $\Delta E_{1/2}$ -Wert für **KT-gem** beobachtet ($\Delta E_{1/2} = 135 \text{ mV vs. } 74 \text{ mV}$). Die Tetraphenylethen-verbrückten Rutheniumvinyl-Verbindungen sind Komplexmoleküle mit vollständig über das gesamte Molekül delokalisierten Redoxorbitalen. Sie weisen daher sowohl das Verhalten der Rutheniumstyryl-Verbindungen, mit einer Oxidation pro Metallzentrum, als auch das der Tetraphenylethen-Verbindungen mit jeweils mindestens einer Oxidation pro Diphenylmethyliden-Einheit auf. Deshalb werden auch Unterschiede zu Ethen-Derivaten mit stark an den Endgruppen zentriertem Redoxverhalten, wie z.B. dem Tetraferrocenylethen oder dem $[(\text{dppe})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}]_4(\mu_4\text{-(C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_4)_4\text{C=C})]$ beobachtet.^{398,416} Diese weisen jeweils vier nahezu äquidistante Redoxprozesse auf.

Bei den Vinylkomplexen wird daher auch die Charakteristik der Tetraphenylethen-Verbindungen mit jeweils getrennten konsekutiven Einelektronen- bzw. Zweielektronen-oxidationen beobachtet. Der hohe Brückenligandanteil und die starke Delokalisation der positiven Ladung über das gesamte Molekül führen dazu, dass die Redox-induzierten strukturellen Änderungen der organischen Tetraphenylethen-Derivate in vermindertem Ausmaß auch für die hier vorgestellten Komplexe zu erwarten sind. Mit diesen Eigenschaften kann nun auch die starke Separierung der zweiten Oxidationswelle bei den höher substituierten Verbindungen **KT-tri** und **KT-tetra** erklärt werden. Sowohl aus den elektrochemischen als auch aus den IR-spektroelektrochemischen Messungen geht die Zweiteilung der Struktur auf der Stufe des Dikations hervor. In den beiden, laut quantenchemischer Rechnung an $[\text{KT-tetra}^{(\text{PH}_3)}]^{2+}$ identischen, Diphenylmethyliden-Einheiten wird eine Änderung der Doppelbindungsalternanz beobachtet. Die Elektronen werden aus dem hinsichtlich der zentralen Ethenbindung bindenden *HOMO* entnommen. Damit tritt eine Schwächung der Doppelbindung ein, wie sie durch die linke Lewis-Formel in Schema 4.11 auf der vorherigen Seite beschrieben werden kann. Die DFT-berechneten Bindungsabstände von **KT-tetra**^(PH₃) (vgl. Abb. 4.18 auf Seite 284) zeigen jedoch, dass

^{xix}In der quantenchemisch berechneten Struktur der Neutralverbindungen von **KT-tetra**^(PH₃) (siehe Lit.:⁸⁶) betragen die Abstände: **KT-E**: $d_{\text{Ru}\cdots\text{Ru}} = 18,20 \text{ \AA}$; **KT-gem**: $d_{\text{Ru}\cdots\text{Ru}} = 15,72 \text{ \AA}$; **KT-Z**: $d_{\text{Ru}\cdots\text{Ru}} = 10,69 \text{ \AA}$; **KS-cyclo**: $d_{\text{Ru}\cdots\text{Ru}} = 12,36 \text{ \AA}$.³²⁸

mit zunehmender Oxidation auch die rechte und mittlere Lewis Formel höhere Beiträge erhält.

Diese mittlere und rechte Lewis-Formel zeigen eine überraschende Charakteristik des Dikations. Der geminal-kreuzkonjugierte Pfad zeigt keine unterbrochene Konjugation mehr wie in der linken Formel. Stattdessen wird ein vollständig durchkonjugiertes System erhalten (zur Verdeutlichung ist rechts ein durchkonjugierter Pfad mit verdickten Linien eingezeichnet). Über diesen Pfad stehen die beiden geminal ständigen Rutheniumvinyl-Zentren in vollständiger, linearer Konjugation zueinander. Die Strukturparameter in Abb. 4.18 auf Seite 284 bestätigen diese vollständig durchkonjugierte Struktur. Es wird eine starke chinoide Verzerrung der Phenylringe von 59 % berechnet. Die Ordnung der Phenyl-Ethen-Bindung nimmt ebenso wie die der Phenyl-Vinyl-Bindung deutlich zu. Die Doppelbindungsanteile der Vinylbindung nehmen ab und der Ru-C_α-Abstand sinkt im Gegenzug. Diese berechneten Werte sind zudem in absoluter Übereinstimmung mit den aus den Kristallstrukturen erhaltenen Werten oxidierten Tetraphenylethene und bestätigen die Beiträge durch die rechts und in der Mitte dargestellte Resonanzform.

Bei der ersten Untersuchung von **KT-tetra** konnte nicht schlüssig dargelegt werden, dass es sich bei den oxidierten Formen um gemischtvalente Verbindungen handelt. Die Möglichkeit, dass es sich bei den Verschiebungen der Carbonyl-Schwingungsbanden um reine Brückenligandeneffekte handelt, konnte nicht ausgeschlossen werden. Insbesondere die nahezu identischen Cyclovoltammogramme von **TPE-A₄** stehen im Widerspruch dazu, dass es sich um Kommunikation zwischen Rutheniumvinyl-Redoxzentren über das ausgedehnte Brückenliganden-System handelt. Mit den Ergebnissen an den Diphenylethenen, den Diphenyldiazenen und den unterschiedlich substituierten Tetraphenylethenen ist es nun jedoch möglich, diese Zweifel auszuräumen.

Die Ergebnisse an den Diphenylethen-Komplexen belegen eindeutig, dass die Ladungsdichte zwar über das gesamte System delokalisiert ist, auf der schnellen *IR*-Zeitskala jedoch eine partielle Lokalisation der Ladung auf einem der beiden Redoxzentren erfolgt. Die Delokalisation über das gesamte System äußert sich in einer verringerten Gesamtverschiebung von ca. 60 cm⁻¹, während sich die partielle Lokalisation in der Existenz von zwei Banden in den Spektren der gemischtvalenten Radikalkationen ablesen lässt. Aufgrund der Zeitabhängigkeit der Delokalisation auf der *IR*-Zeitskala unterscheiden sich die Positionen der beiden Banden des Radikalkations jeweils von denen des vollständig oxidierten Dikations bzw. der vollständig reduzierten Neutralverbindung. Die Spektren von **KT-tri** zeigen jeweils mehrere Carbonylbanden sowohl für das Radikalkation als auch für das Dikation, aber nur jeweils eine Bande für die Neutralverbindung und das Tri-

kation. Daraus wird deutlich, dass auch bei den höher substituierten Tetraphenylethen-Komplexen eine partielle Lokalisation bzw. Delokalisation der Ladung auftritt.

Damit ist aber auch ausgeschlossen, dass es sich um reine Brückenligandeneffekte handelt. Anhand der elektrochemischen Daten kann festgestellt werden, dass die ersten beiden Oxidationen auf einem linearen Konjugationspfad, sehr wahrscheinlich dem *trans*-linearen, stattfinden. Die aufgrund von Ionenpaarung nur geringe Halbstufenpotentialaufspaltung der ersten beiden Oxidationsprozesse in den Cyclovoltammogrammen von **KT-E/Z** und **KT-tri** bzw. **KT-tetra** und die hyperchromen Shifts der Bande bei 1157 cm^{-1} lassen dies als sehr wahrscheinlich erscheinen. Zusätzlich ist eine weitere Oxidation einer disubstituierten Diphenylmethyliden-Einheit in hohem Maße ungünstig. Dies zeigt die hohe Halbstufenpotentialaufspaltung der ersten beiden Wellen von **KT-gem**, und die hohen ν_{CO} -Shifts auf der Stufe des Dikations $[\text{KT-gem}]^{2+}$. Es muss daher angenommen werden, dass die ersten beiden Oxidationen nicht auf einer Diphenylmethyliden-Einheit (wie von Ammar und Savéant oder Hilger *et al.* angenommen^{85,364}) sondern auf unterschiedlichen Diphenylmethyliden-Einheiten stattfinden.

Im weiteren Verlauf werden in **KT-tri** und **KT-tetra** die zu den bereits oxidierten Rutheniumvinyl-Substituenten geminal ständigen Zentren oxidiert. Aufgrund der Schwächung der zentralen Ethenbindung und der daraus resultierenden Torsion besteht auf der Stufe des Dikations kaum mehr elektronische Kommunikation zwischen den beiden Diphenylmethyliden-Einheiten. Daher finden die beiden Redoxprozesse zu **KT-tetra**³⁺ und **KT-tetra**⁴⁺ bei nahezu identischen Potentialen statt. Die geringen Unterschiede in den Halbstufenpotentialen $E_{1/2}^{2+/3+}$ von **KT-tri** (410 mV) und **KT-tetra** (440 mV) zeigen ferner, dass es nicht mehr von Bedeutung ist, ob in (*E*)- bzw. (*Z*)-Position zum partiell reduzierten Rutheniumvinyl-Zentrum, noch ein weiteres Rutheniumvinyl-Zentrum oder ein unsubstituierter Phenylring gebunden ist. Die Halbstufenpotentialaufspaltung hängt von der Wechselwirkung zwischen den beiden geminalen Rutheniumvinyl-Zentren ab. Sie geht jedoch sicherlich nicht allein auf elektronische Wechselwirkung über den Brückenliganden zurück. Sie ist auch der Verringerung der Ladungsdichte in der Diphenylmethyliden-Einheit aufgrund der ersten Oxidation geschuldet. Damit ist die hohe Aufspaltung, die zwischen den zweiten und dritten Oxidationswellen von **KT-tri** und **KT-tetra** beobachtet wird, zumindest teilweise auf elektronische Kommunikation von partiell oxidierten Rutheniumstyryl-Redoxzentren über einen Brückenliganden in Richtung des kreuzkonjugierten Pfades zurückzuführen. Dies wird untermauert durch die Verschiebungen der Carbonylbanden von $[\text{KT-tetra}]^{2+}$ und $[\text{KT-tri}]^{2+}$. Alle Car-

bonylbanden der Dikationen sind deutlich sowohl gegenüber der Bande der neutralen als auch gegenüber der Bande der dreifach bzw. vierfach oxidierten Spezies verschoben.

Damit handelt es sich bei den untersuchten höher substituierten Tetraphenylethen-Verbindung um eine Art molekulare Transistoren. Durch Anlegen einer Spannung und Oxidation des Moleküls in einer der beiden linear konjugierten Richtungen (Pfade **a** oder **b**) wird eine starke Veränderung der Konjugation und damit der Leitfähigkeit in **c**-Richtung bewirkt. Auf dem vormals kreuzkonjugierten Pfad wird die Leitfähigkeit erhöht. Diese ist bereits bei einfacher Oxidation des Tetraphenylethen-verbrückten Moleküls spürbar, weshalb auch schon die Verbindung **KT-gem** ein gewisses, geringes Maß an elektronischer Kommunikation zeigt.

Da ein Teil der positiven Elektronendichte der Tetraphenylethen-verbrückten Komplexe über das gesamte System aus Metallvinyl-Einheit und Brückenliganden delokalisiert ist, können die Charakteristika nur unter Berücksichtigung beider Fragmente interpretiert werden. Die beobachteten Eigenschaften der Tetraphenylethen-Komplexverbindungen werden erst durch die partielle Oxidation, also dem schuldigen Verhalten des Tetraphenylethen-Liganden, schlüssig und vollständig erklärt.

4.5. Zusammenfassung

Alle fünf einfach, zweifach und dreifach *para*-ethinylsubstituierten Tetraphenylethene wurden selektiv und isomerenrein synthetisiert. Das einfach substituierte Derivat (**TPE-mono**) sowie die (*E*)- (**TPE-E**) und geminal-disubstituierten Derivate (**TPE-gem**) wurden ausgehend von literaturbekannten, bromsubstituierten Vorstufen dargestellt. Diese wurden entweder direkt (**TPE-mono**) oder nach einem Brom-/Iod-Austausch (**TPE-E** und **TPE-gem**) mithilfe einer Sonogashira-Reaktion mit Trimethylsilylacetilen und anschließender Entschützung mit NH₄F zum Alkin umgesetzt. Die Tetraphenylethen-Grundkörper des disubstituierten (*Z*)-Isomers (**TPE-Z**) und des trisubstituierten Derivats **TPE-tri** wurden mithilfe einer Palladium-katalysierten Dreikomponentenreaktion von Iodobenzol und einer Arylboronsäure (Phenylboronsäure bzw. 4-Acetylphenylboronsäure) mit Bis(4-acetylphenyl)ethin aufgebaut. Die Darstellung der Alkine erfolgte direkt mithilfe einer Corey-Fuchs-analogen Reaktion mit Lithiumdiisopropylamid und Diethylchlorphosphat. Die zugehörigen fünf Rutheniumvinyl-Komplexe wurden durch Hydrometallierung des jeweiligen Alkins rein und in hohen Ausbeuten dargestellt. Die fünf Ethinyl- und die fünf Rutheniumvinyl-substituierten Verbindungen wurden mithilfe von ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und IR-spektroskopischen Methoden identi-

fiziert, charakterisiert und mit den beiden bekannten, vierfach Ethinyl- (**TPE-tetra**) bzw. vierfach Rutheniumvinyl-substituierten Verbindungen (**KT-tetra**) verglichen. Die Molekülstrukturen der einfach substituierten Verbindung **KT-mono** und des zweifach substituierten (*E*)-Isomers (**KT-E**) konnte mithilfe der Röntgenbeugung am Einkristall ermittelt und bestätigt werden.

Die *UV/Vis*-spektroskopischen Untersuchungen an allen fünf ethinylsubstituierten Verbindungen und **TPE-tetra** zeigen kaum Einflüsse durch das Substitutionsmuster. Für die Verbindungen mit linear konjugierten Ethinyl-Einheiten werden lediglich geringfügige Rotverschiebungen der Bandenmaxima ($\tilde{\nu}_{max} = 500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ bei der A-Bande und $\tilde{\nu}_{max} = 800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ bei der B-Bande) sowie eine geringe Zunahme der Intensitäten mit steigender Anzahl an Ethinyl-Substituenten beobachtet. Die sechs Rutheniumvinyl-Komplexe zeigen hingegen klare Einflüsse der Substituenten, welche sich jedoch nicht an Verschiebungen der Bandenmaxima festmachen lassen. Die einzelnen *ILCT/MLCT*-Übergänge der A-Bande weisen stark unterschiedliche Oszillatorstärken auf, welche von den Wechselwirkungen zwischen den Ruthenium- und den Tetraphenylethen-Grenzorbitalen und der Symmetrie der resultierenden Molekülorbitale abhängen.

Das Redoxverhalten der fünf Rutheniumvinyl-substituierten Verbindungen wurde mithilfe von cyclovoltammetrischen Methoden untersucht. Zusätzlich wurden die oxidierten Formen durch *in situ IR*- und *UV/Vis/NIR*-spektroelektrochemische Methoden in einer *OTTLE*-Zelle charakterisiert. Dabei wurde festgestellt, dass die oxidierten Formen der (*Z*)- und der (*E*)-disubstituierten Verbindungen (**KT-Z** und **KT-E**) keine stabile Konfiguration aufweisen. Eine elektrokatalytische Isomerisierung führt zu einer Mischung aus beiden Isomeren. Anhand der spektroskopischen Daten und eines Vergleichs mit Literaturdaten wurde eine Präferenz für die (*Z*)-Konfiguration der oxidierten Formen ermittelt. Dies konnte durch den Vergleich mit literaturbekannten Strukturdaten und durch Messungen mit unterschiedlichen Leitsalzkonzentrationen auf die Einflüsse durch Ionenpaarung zurückgeführt werden. Diese verursachen, wie bei vergleichbaren organischen Tetraphenylethen-Anionen und -Kationen, durch Ausbildung eines Kontaktenpaars eine starke Stabilisierung des Dikations gegenüber dem Radikalkation, welches lediglich ein solvensgetrenntes Ionenpaar ausbildet.

Anhand der elektrochemischen Daten konnte eine Unterteilung in zwei Typen von Verbindungen vorgenommen werden. Der eine Typ weist eine niedrige Halbstufenpotentialaufspaltungen zwischen erster und zweiter Oxidation der Rutheniumstyryl-Redoxzentren auf ($\Delta E_{1/2} \approx 40\text{ mV}$) und zeigt eine hohe Tendenz zur Ionenpaarung.

Dies gilt für die Verbindungen mit mindestens zwei linear konjugierten Ruthenium-vinyl-Redoxzentren (**KT-E**, **KT-Z**, **KT-tri** und **KT-tetra**). Durch eine Rotation der Diphenylmethyliden-Einheiten um die C=C-Bindungsachse und die Verringerung des sterischen Anspruchs im Bereich der (*Z*)-ständigen Phenylringe im zweifach oxidierten Zustand, wird eine stärkere Wechselwirkung der *cis*-linear-konjugierten Rutheniumstyryl-Einheiten mit den Gegenionen eingegangen. Der zweite Typ hat keine *trans*- oder *cis*-linear konjugierten Redoxzentren und kann daher keine stabilen Ionenpaare bilden (**KT-mono** und **KT-gem**). Dort wird eine zusätzliche Oxidation mit hohen Beiträgen der unsubstituierten Diphenylmethyliden-Einheit beobachtet ($\Delta\nu_{CO}^{+/2+} = 9\text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\nu_{CO}^{2+/3+} = 20\text{ cm}^{-1}$), welche bei deutlich höheren Potentialen auftritt ($\Delta E_{1/2}^{I,II} = 530\text{ mV}$ und $\Delta E_{1/2}^{II,III} = 480\text{ mV}$). Dies ist auf eine Zweiteilung der Molekülstruktur der oxidierten Formen zurückzuführen.

Da für **KT-E** und **KT-Z** kein Nachweis für die Doppelbindungs-Konfiguration bzw. des Verhältnisses der oxidierten Formen in Lösung erbracht werden kann, ist der Vergleich der Kopplungsparameter nicht möglich. **KT-gem** zeigt eine hohe Halbstufenpotentialaufspaltung von $\Delta E_{1/2}^{I,II} = 135\text{ mV}$. Aus den *IR-SEC*- und den *UV/Vis/NIR-SEC*-Messungen wurden übereinstimmende Kopplungsparameter von $\Delta\rho = 0,08$ bzw. $\alpha = 0,07\text{--}0,08$ für das gemischtvalente Radikalkation $[\text{KT-gem}]^{+}$ ermittelt. Aus der langwelligen Absorptionsbande von $[\text{KT-gem}]^{+}$ konnte ein Matrixkopplungselement von $H_{ab} = 370\text{--}440\text{ cm}^{-1}$ ermittelt werden. Vorbehaltlich einer Bestätigung des *IVCT*-Charakters durch quantenchemische Berechnungen kann damit, wie aus dem $\Delta\rho$ -Parameter der *IR-SEC* auch, eine Einteilung in die *Klasse II* der gemischtvalenten Verbindungen nach Robin-Day vorgenommen werden.

Zusammen mit den Ergebnissen an den Diphenylethen-verbrückten Rutheniumvinyl-Komplexen (**KS-E** und **KS-cyclo**) kann damit anhand der Ergebnisse der *IR-SEC* festgestellt werden, dass alle drei Kommunikationspfade im Molekül effektiv sind. Die elektronische Wechselwirkung über den *trans*-linearen Pfad ($[\text{KS-E}]^{+}$: $\Delta\rho = 0,19$) ist etwa doppelt so stark wie die über den *cis*-linearen ($[\text{KS-cyclo}]^{+}$: $\Delta\rho = 0,09$) oder den kreuzkonjugierten Pfad ($[\text{KT-gem}]^{+}$: $\Delta\rho = 0,08$). Es wird keine Übereinstimmung dieser Trends der Kopplungsparameter mit denen der Halbstufenpotentialaufspaltungen beobachtet ($\Delta E_{1/2}^{I,II} = 49\text{ mV} < 74\text{ mV} < 135\text{ mV}$; **KS-E** < **KS-cyclo** > **KT-gem**). Dies kann zum Teil mit der räumliche Nähe und der damit stärkeren elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Rutheniumstyryl-Redoxzentren erklärt werden (**KS-E**: $d_{Ru\cdots Ru} = 18,2885(8)\text{ \AA}$; **KS-cyclo**: $d_{Ru\cdots Ru} = 9,306(3)\text{ \AA}$). Die höheren $\Delta E_{1/2}^{I,II}$ -Werte von **KT-gem**, trotz steigender $Ru\cdots Ru$ -Abstände ($d_{Ru\cdots Ru}^{calc} = 15,72\text{ \AA}$) im Vergleich zu

KS-cyclo, ist auf die Zweiteilung der Molekülstruktur im oxidierten Zustand zurückzuführen. Es wird eine starke Lokalisierung der positiven Ladungsdichte auf die zweifach Rutheniumvinyl-substituierte Diphenylmethylen-Einheit beobachtet, welche sich in den größeren Verschiebungen der Carbonylbanden äußern (**KS-cyclo**: $\Delta\nu_{CO}^{0/2+} = 53 \text{ cm}^{-1}$ vs. **KT-gem**: $\Delta\nu_{CO}^{0/2+} = 60 \text{ cm}^{-1}$).

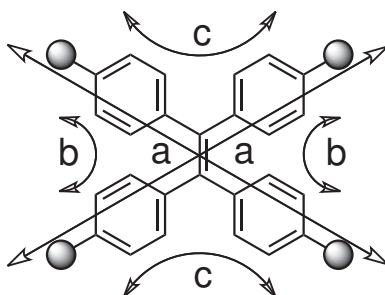
Diese Ergebnisse können weiterhin durch die Charakterisierung der dreifach substituierten Form **KT-tri** bestätigt werden. Zwar ermöglichen die *UV/Vis/NIR-SEC*-Messungen keine Interpretation im Sinne der Hush-Theorie, die Ergebnisse der *IR-SEC* ermöglichen jedoch die Beobachtung von gemischtvalenten Formen auf der Stufe des Dikations. Alle Banden sind gegenüber der neutralen bzw. vollständig oxidierten trikationischen Spezies verschoben. Es kann damit belegt werden, dass elektronische Kommunikation auch auf der zweifach oxidierten Stufe möglich ist. Elektronische Kommunikation muss, aufgrund Verdrillung der Diphenylmethylen-Hälften der Dikationen gegeneinander, zumindest über den geminalen Pfad effektiv möglich sein, um eine Verschiebung aller drei Carbonyl-Banden zu bewirken. Die hohe Halbstufenpotentialaufspaltung zwischen der zweiten und der dritten Oxidation von **KT-tri** und **KT-tetra** kann zum einen auf die elektronische Wechselwirkung zwischen den geminal-ständigen Rutheniumstyryl-Redoxzentren zurückgeführt werden. Zum anderen führt die Zweiteilung der Struktur des Dikations zu einer Verringerung der Elektronendichte innerhalb der zwei weitgehend voneinander unabhängigen Diphenylmethylen-Einheiten, wodurch die weiteren Oxidationen bei anodischeren Potentialen erfolgen.

Die Tetraphenylethen-Moleküle scheinen geeignet zum Aufbau eines molekularen Schalters bzw. Transistors, da die Leitfähigkeit in Richtung des kreuzkonjugierten Pfades von der Oxidationsstufe bzw. der strukturellen Verzerrung der oxidierten Form abhängt.

5. Zusammenfassung

Kernziel dieser Arbeit ist die Charakterisierung der gemischtvalenten Radikalkationen von zwei- oder höherkernigen, verbrückten Rutheniumvinyl-Komplexen und die Bestimmung der elektronischen Wechselwirkung zwischen den Redoxzentren über die ausgedehnten, π -konjugierten Brückenliganden. Zentraler Baustein dieser Brückenliganden sind C=C- oder N=N-Doppelbindungen. Die Untersuchungen gliedern sich in drei Teilbereiche, welche sich hinsichtlich der Art des verbrückenden Liganden unterscheiden: Diphenylethen, Diphenyldiazen oder Tetraphenylethen. Dadurch ist es möglich die Einflüsse der Konfiguration (Vergleich von (*Z*)- und (*E*)-Isomeren) mit denen einer geminalen Disubstitution des Ethens zu vergleichen.

Schema 5.1: Mögliche Konjugationspfade in vierfach substituierten Ethenen nach Diedrich.³⁷⁵



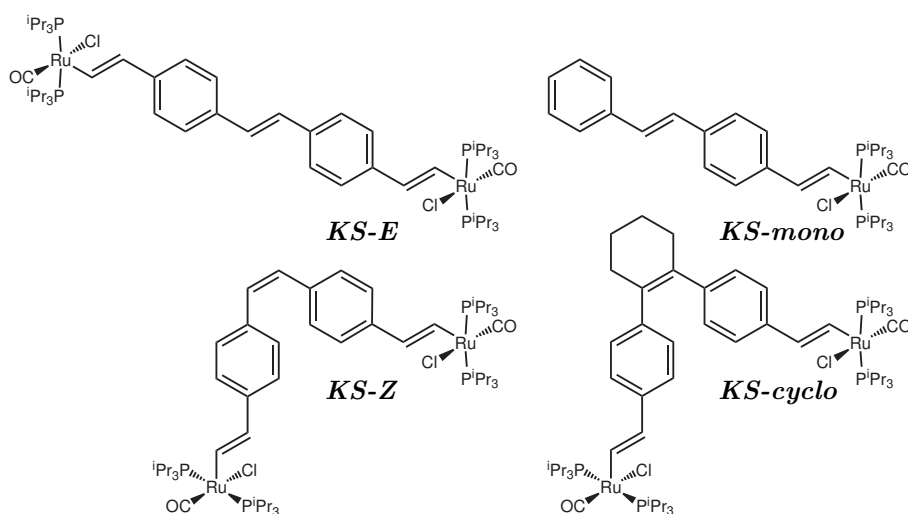
Hauptaugenmerk dieser Untersuchungen ist die Aufklärung der Stärke der elektronischen Wechselwirkung über diese Brückenliganden in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster der Doppelbindung. Bei den vierfach substituierten Tetraphenylethenen sind nach Schema 5.1 prinzipiell drei mögliche Pfade für Konjugation und damit auch für elektronische Wechselwirkung denkbar: der *trans*-lineare (Pfad **a**), der *cis*-lineare (Pfad **b**) und die geminale Kreuzkonjugation (Pfad **c**). Zumeist wird angenommen, dass Kreuzkonjugation ineffizient ist.

Die Substitution der HC=CH- durch eine N=N-Funktion erlaubt es zudem die Einflüsse der Isosterie zu untersuchen. Zusätzlich wird noch eine Serie Diphenyldiazen-verbrückter Verbindungen untersucht bei denen aufgrund der sukzessiven Substitution

von Rutheniumvinyl- mit Dialkylamino-Resten ein Vergleich zwischen diesen unterschiedlichen Arten von Redoxzentren möglich ist.

Drei Serien Rutheniumvinyl-substituierter Verbindungen mit Diphenylethen- (Schema 5.2), Tetraphenylethen- (Schema 5.3 auf Seite 304) und Diphenyldiazen-Brückenliganden (Schema 5.4 auf Seite 306) wurde isomerenrein dargestellt und mithilfe röntgenographischer, NMR-, IR-, UV/Vis-spektroskopischer, elektrochemischer, spektroelektrochemischer (UV/Vis/NIR-SEC und IR-SEC) und zum Teil auch ESR-spektroskopischer Methoden untersucht.

Schema 5.2: In dieser Arbeit untersuchte Rutheniumvinyl-substituierte Diphenylethene.



Die Einflüsse der (*Z*)/(*E*)-Isomerie des Brückenliganden werden anhand der Diphenylethen-verbrückten Rutheniumvinyl-Komplexe **KS-E** und **KS-cyclo** untersucht. Die elektronische Kommunikation über geminal-disubstituierte Ethene wird anhand des Tetraphenylethen-verbrückten Derivats **KT-gem** untersucht. Die voltammetrischen Untersuchungen zeigen jeweils zwei Oxidationswellen für **KS-E** ($E_{1/2} = 66$ mV und 115 mV), **KS-cyclo** ($E_{1/2} = 125$ mV und 199 mV) und **KT-gem** ($E_{1/2} = 185$ mV und 320 mV). Anhand der IR-SEC-Messungen lässt sich nur eine partielle Delokalisierung der Ladung für die gemischtvalenten Radikalkationen von $\Delta\rho = 0,19$ (**KS-E**), 0,09 (**KS-cyclo**) und 0,08 (**KT-gem**) ableiten. Die Gesamtverschiebung der Ruthenium-Carbonylbande bei der vollständigen Oxidation aller Rutheniumvinyl-Redoxzentren beträgt $\Delta\nu_{CO} = 53$ cm⁻¹, 53 cm⁻¹ und 60 cm⁻¹ und ist damit bei **KT-gem** deutlich erhöht. Sie gibt Aufschluss über den Verlust an Ladungsdichte und damit den Metallbeitrag zur Oxidation. Dieser beträgt jeweils 41 % bzw. 46 % bei **KT-gem**. Dieser

Wert konnte mithilfe der Energie der $\nu_{s,C=C}$ -Streckschwingung im Radikalkation des einfach substituierten (*E*)-Diphenylethen-Komplexes **KS-mono** bestätigt werden. Der Vergleich mit rein organischen Derivaten ergibt einen Brückenligandanteil von ca. 61 %.

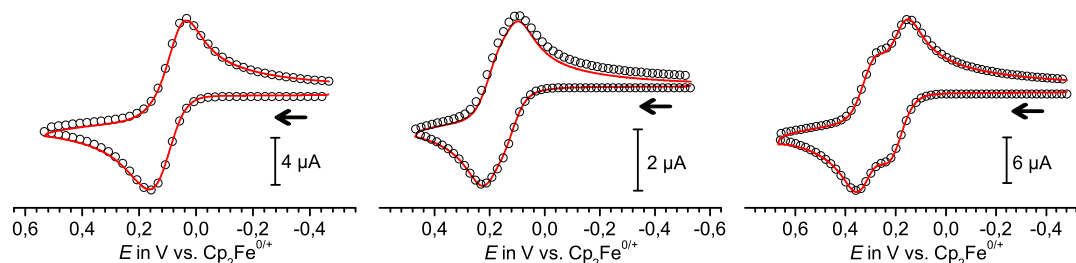
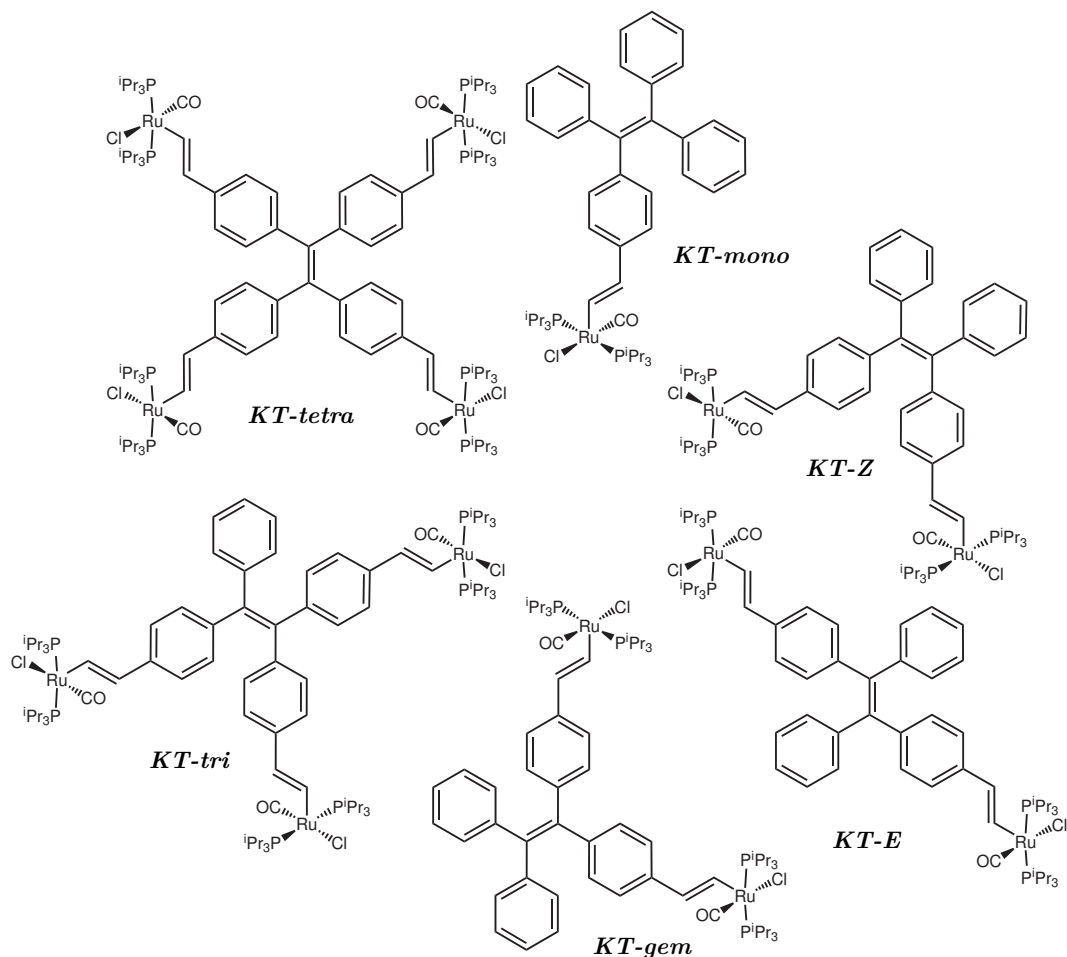


Abbildung 5.1.: Vergleich von simulierten (schwarze Kreise) und gemessenen Cyclovoltammogrammen (rot) von **KS-E** (links), **KS-cyclo** (rechts) und **KT-gem** (Mitte).

Die mithilfe der *in situ* UV/Vis/NIR-SEC bestimmten Spektren der Radikalkationen $[\mathbf{KS-E}]^{+\cdot}$ und $[\mathbf{KS-mono}]^{+\cdot}$ zeigen eine hohe Ähnlichkeit zum (*E*)-1,2-Diphenylethen-Radikalkation, so dass nicht zwingend von einem *IVCT*-Charakter der Banden ausgegangen werden kann. Die starke Torsion der Phenylringe in der Molekülstruktur von **KS-cyclo** im Kristall vermindert die Konjugation im Brückenliganden näherungsweise um ca. 50 – 60 %. Die Verringerung des Kopplungsparameters $\Delta\rho$ stimmt damit in guter Näherung überein. Die elektronische Wechselwirkung über den formal kreuzkonjugierten, ineffizienten Pfad in **KT-gem** hat eine vergleichbare Stärke wie die in **KS-cyclo**. Dies kann auf die partielle Oxidation des Brückenliganden zurückgeführt werden. Die Oxidation führt zu einer chioniden Verzerrung des Brückenliganden und erhöht den Beitrag linear konjugierter Resonanzstrukturen und führt daher zur Beobachtung von elektronischer Wechselwirkung zwischen den Redoxzentren. Auch für die tri- und tetranuklearen Tetraphenylethen-Komplexe **KT-tri** und **KT-tetra** wird ein gewisses Maß an elektronischer Kommunikation zwischen den Rutheniumvinyl-Redoxzentren beobachtet. Die Zunahme der $\Delta E_{1/2}$ -Werte in der Reihenfolge **KS-E** ($\Delta E_{1/2} = 49$ mV) und **KS-cyclo** ($\Delta E_{1/2} = 74$ mV) konnte auf die elektrostatische Abstoßung aufgrund der räumlichen Nähe der beiden Rutheniumzentren ($d_{Ru...Ru} = 18,2885(8)$ Å und $d_{Ru...Ru} = 9,306(3)$ Å) zurückgeführt werden. Die höhere Aufspaltung in **KT-gem** ($\Delta E_{1/2} = 135$ mV) trotz steigendem Abstand im Vergleich zu **KS-cyclo** ($d_{Ru...Ru}^{calc} = 15,72$ Å) ist hingegen auf den Beitrag des Brückenliganden zur Oxidation und die Lokalisierung der beiden Ladungen auf eine Diphenylmethylen-Einheit zurückzuführen. Anhand der Untersuchungen an den Diphenylethen-Komplexen wird auf der langsameren *ESR*-Zeitskala eine vollständige

Delokalisierung der Ladung über den Brückenliganden und damit eine Elektronentransfergeschwindigkeit $k_{ET} \gg 10^8 \text{ s}^{-1}$ festgestellt.

Schema 5.3: In dieser Arbeit untersuchte Rutheniumvinyl-substituierte Tetraphenylethene.



Der Einfluß der isosterischen Substitution der C=C- durch die N=N-Doppelbindung wird mithilfe der Verbindung **KA-V₂** untersucht. In den cyclovoltammetrischen Untersuchungen wird eine zusätzliche, irreversible Reduktionswelle ($E_{p,f} = -2160 \text{ mV}$), ein höheres erstes Oxidationspotential ($E_{1/2} = 213 \text{ mV}$ vs. $E_{1/2} = 66 \text{ mV}$) und eine etwas niedrigere Halbstufenpotentialaufspaltung von $\Delta E_{1/2} = 33 \text{ mV}$ im Vergleich zu $\Delta E_{1/2} = 49 \text{ mV}$ bei **KS-E** beobachtet. Zusätzlich wird eine hypsochrome Verschiebung der Carbonylbande der Neutralverbindung um 3 cm^{-1} und ein größerer Shift der Carbonylbande bei der Oxidation zum Dikation von $\Delta \nu_{CO} = 61 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Bei dem langwelligsten *Vis/NIR*-Übergang des Radikalkations wird ein Verlust der

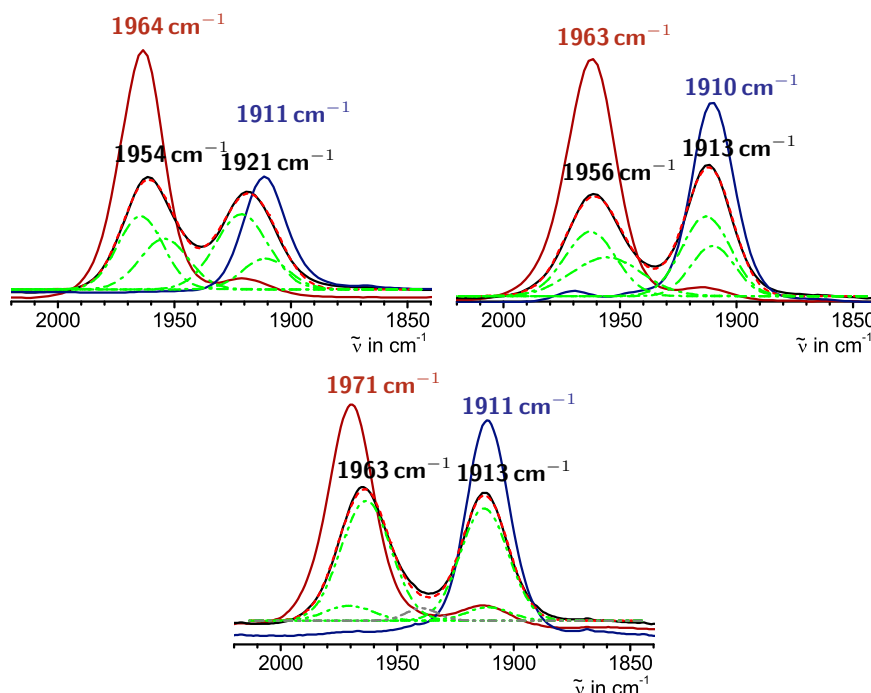
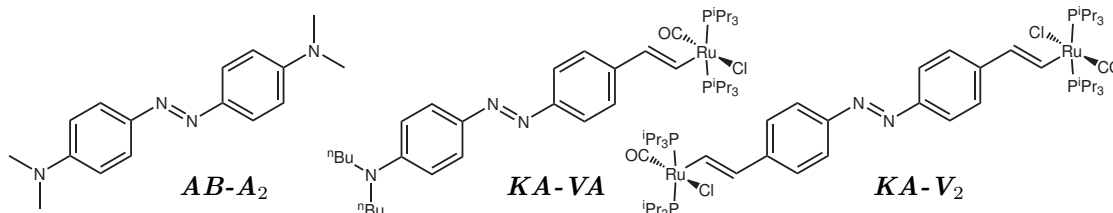


Abbildung 5.2.: Nichtlineare Kurvenanpassung der *IR*-Spektren der Radikalkationen von **KS-E** (oben links), **KS-cyclo** (oben rechts) und **KT-gem** (unten); experimentell gemessene Spektren sind durch durchgezogene Linien dargestellt, berechnete durch gestrichelte Linien.

Schwingungsstruktur und ein deutlicher, hypochromer Shift im Vergleich zu **KS-E** beobachtet. Die erhöhte Elektronegativität der Stickstoffatome führt zu einer niedrigeren Elektronendichte auf dem Brückenliganden. Die sich daraus ergebende energetische Absenkung der *HOMO*- und insbesondere der *LUMO*-Orbitale, welche sich anhand der quantenchemischen Berechnungen auf dem DFT/*PBE1PBE*/6–31G(*d*)/PCM-Level ablesen lässt, ist die Ursache für die anodische Verschiebung der Reduktionspotentiale. Für die oxidierten Spezies wird ein deutlich höherer Metallbeitrag zur Oxidation von 47 % im Vergleich zu ca. 40 % bei den Diphenylethen-Verbindungen beobachtet. Dadurch ist es möglich, den *IVCT*-Charakter der langwelligen Absorptionsbande nachzuweisen und das Matrixkopplungselement H_{ab} in Abhängigkeit vom Ladungstransferabstand r_{ab} auf $H_{ab} = 380\text{--}970\text{ cm}^{-1}$ einzugrenzen. Mit $\Delta\rho = 0,17$ ist die elektronische Kopplung zwischen den beiden Redoxzentren im Vergleich zum isoelektronischen **KS-E** etwas geringer.

Die Einflüsse durch sukzessive Substitution von Rutheniumvinyl- durch Dialkylamin-Reste erlaubt einen Vergleich der elektronischen Eigenschaften und der Wechselwirkung dieser Substituenten mit dem Brückenliganden. Selbst im Vergleich zum starken

Schema 5.4: In dieser Arbeit untersuchte Dialkylamino- und Rutheniumvinyl-substituierte Diphenyldiazene.



+M-Donor-Substituenten Dialkylamin wird durch eine bzw. zwei Rutheniumvinyl-Einheiten eine weitere bathochrome Verschiebung der langwelligen $\pi-\pi^*$ -Absorptionsbande um 600 cm^{-1} bzw. 1300 cm^{-1} hervorgerufen. Die Halbstufenpotentiale der ersten Oxidationswelle hingegen, welche sich jeweils aus zwei sich überlagernden Oxidationschritten zusammensetzen, steigen in der Reihe $\text{AB-A}_2 \approx \text{KA-VA} < \text{KA-V}_2$ zu ($E_{1/2} = 150\text{ mV} \approx 150\text{ mV} < 210\text{ mV}$) an. Der Trend bei den Reduktionen ist noch eindeutiger. Das Peakpotential der irreversiblen Reduktionswelle sinkt von KA-VA zu KA-V_2 ($E_{p,f} = -2320\text{ mV}$ bzw. -2160 mV) und für AB-A_2 wird keine Reduktion im elektrochemischen Fenster des Leitelektrolyten beobachtet. Die Halbstufenpotentialaufspaltung $\Delta E_{1/2} = 33\text{ mV} < 58\text{ mV} < 88\text{ mV}$) und das Matrixkopplungselement aus der Bandenanalyse der langwelligen *IVCT*-Bande (KA-V_2 : $380\text{ cm}^{-1} < H_{ab} < 970\text{ cm}^{-1}$; KA-VA : $670\text{ cm}^{-1} < H_{ab} < 1900\text{ cm}^{-1}$; AB-A_2 : $780\text{ cm}^{-1} < H_{ab} < 2000\text{ cm}^{-1}$) nehmen mit steigender Zahl der Dialkylamino-Substituenten im Molekül zu. Diese Trends können mithilfe quantenchemischer Berechnungen auf dem DFT/*PBE1PBE*/6–31G(*d*)/PCM-Level begründet werden. Mit zunehmender Anzahl an Dialkylamino-Substituenten steigen die Orbitalkoeffizienten an den Phenylringen und der Azogruppe im Diphenyldiazan-Brückenliganden. Die Wechselwirkung der diffuseren Rutheniumvinyl-Orbitale mit dem Brückenliganden führt zu einer Verlängerung des π -konjugierten Systems, während das *p*-Orbital des freien Elektronenpaares am Amin die Elektronendichte am Brückenliganden und die energetische Aufspaltung der Grenzorbitale erhöht. Der langwelligen Bande von $[\text{AB-A}_2]^{+}$ kann daher auch mithilfe der quantenchemischen Rechnungen kein *IVCT*-Charakter mehr zugewiesen werden. Es handelt sich vielmehr um Übergänge zwischen brückenzentrierten Zuständen mit überwiegendem $\pi-\pi^*$ - und $n-\pi^*$ -Charakter. Die Substitution einer Rutheniumvinyl-Einheit in KA-VA führt, trotz der durch die beiden unterschiedlichen, redoxaktiven Substituenten hervorgerufenen Redox-Asymmetrie, nicht zu einer Verringerung der elektronischen Wechselwirkung. Es wird im Gegensatz

dazu eine deutliche Steigerung der H_{ab} -Werte beobachtet, wodurch **KA-VA** eine relativ starke Delokalisation der positiven Ladung über beide unterschiedlichen Redoxzentren und *Klasse II*-Verhalten zeigt.

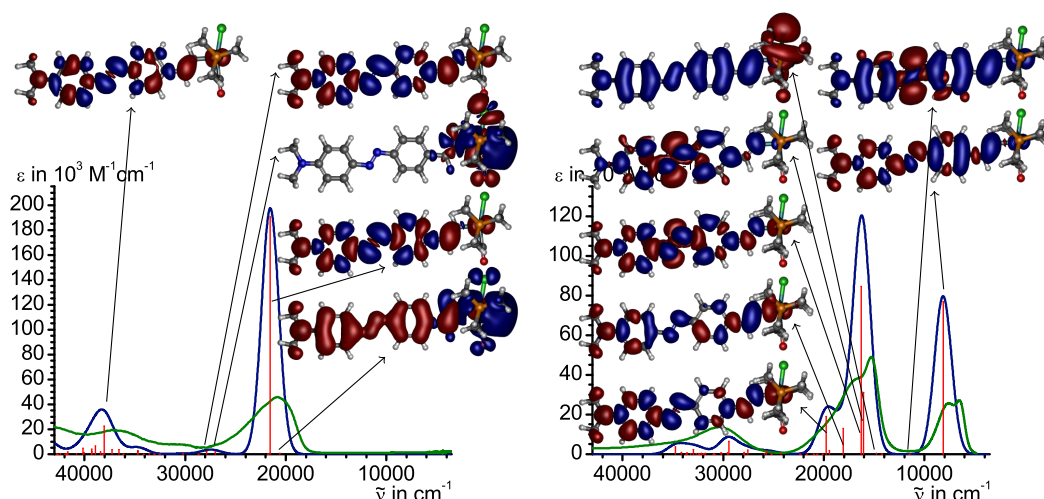


Abbildung 5.3.: Berechnete (blau, bzw. Übergänge rot) und experimentelle (grün) UV/Vis/NIR-Spektren von **KA-VA** (links) und $[\text{KA-VA}]^{+}$ (rechts). Die Visualisierung der Differenz der Elektronendichte zwischen Grund- (rot) und angeregtem Zustand (blau) ist für die wichtigsten Zustände oberhalb des jeweiligen Graphen abgebildet.

Zusätzlich wurde die thermische Isomerisierung eines (*Z*)-Diphenyldiazen-Derivats und die Isomerisierung der oxidierten Diphenylethen- bzw. Tetraphenylethen-Derivate **KS-Z** bzw. **KT-Z** untersucht. Das Diphenylethen zeigt eine vollständige elektrokatalytische Isomerisierung zum (*E*)-Isomer, während aufgrund der fehlenden sterischen oder elektronischen Differenzierung zwischen (*E*)- und (*Z*)-Isomer keine eindeutige Bevorzugung einer Konfiguration im Tetraphenylethen erkennbar ist. Das Verhältnis von ca. 60:40 zugunsten des (*Z*)-Isomers konnte auf Ionenpaarung der Kationen mit Leitsalz-Anionen zurückgeführt werden. Die elektrokatalytische Isomerisierung der oxidierten Spezies von **KS-Z** konnte durch Zugabe unterstöchiometrischer Mengen Ferrocinium-hexafluorophosphat anhand der Änderung der UV/Vis-Spektren untersucht werden. Aufgrund der gegenüber rein organischen Analogen geringeren Schwächung der C=C-Bindungsordnung infolge eines Metallbeitrags von ca. 40 % zur Oxidation findet die Isomerisierung erst auf Stufe des Dikations statt. Bei den Diphenyldiazen-Komplexen wurde die thermische Isomerisierung untersucht. Für das 1-(4-Ethynylphenyl)-2-(4-dibutylaminophenyl)-diazon wurde anhand NMR-spektroskopischer Messungen eine

Halbwertszeit von $\tau_{1/2} = 22,4$ min bei 293,0 K ermittelt. Die Halbwertszeit verringert sich in Abhängigkeit von der Messmethode. Bei einer *IR*-spektroskopischen Messung wurde eine Halbwertszeit von $\tau_{1/2} = 4,3$ min ermittelt, während sich aus *UV/Vis*-spektroskopischen Messungen in Lösung keine Halbwertszeit ermitteln ließ. Dies kann auf im Lösungsmittel vorhandene Wasserspuren zurückgeführt werden, welche durch Protonierung der zentralen Stickstoffatome des (*Z*)-Diphenyldiazens zu einer Schwächung der N=N-Bindung und einer beschleunigten Isomerisierung führen.

In Summe leisten die vorgestellten Untersuchungen einen wichtigen Beitrag zum Verständnis des Ausmaßes an elektronischer Kopplung über C=C- und N=N-Doppelbindungen in den arenverbrückten Di-, Tri- und Tetravinylruthenium-Komplexen. Dabei zeigt sich, dass die Stärke der elektronischen Wechselwirkung zwischen den Rutheniumvinyl-Redoxzentren mit dem Ausmaß an π -Konjugation im Brückenliganden korreliert. Beides hängt von der Konfiguration der zentralen Doppelbindung und vom Ladungszustand der Brücke ab. Mit abnehmender Torsion der Rutheniumstyryl-Untereinheiten gegenüber der zentralen C=C-Bindung und bei partieller Oxidation des Brückenliganden steigt, genau wie bei Poly(p-phenylenvinylene), auch bei den Diphenylethenen und den Tetraphenylethenen die Ladungsträgermobilität innerhalb des metallorganischen π -Systems.

Der Ersatz der CH=CH- durch die N=N-Funktion hat keinen entscheidenden Einfluss auf die zeitabhängige Ladungsdichteverteilung zwischen den beiden Redoxzentren. Die veränderte Elektronegativität der N-Atome beeinflusst jedoch die Ladungsdichteverteilung innerhalb des Moleküls. Die Diphenylethen-, Tetraphenylethen- und Diphenyldiazene-Verbindungen weisen ein hohes Maß an Reversibilität der elektrochemischen Prozesse auf. Die unterschiedlichen, oxidierten Spezies absorbieren in unterschiedlichen Spektralbereichen elektromagnetischer Strahlung. Aufgrund dieser redox-schaltbaren spektroskopischen Eigenschaften eignen sich die vorgestellten Rutheniumvinyl-Komplexe daher als Komponenten molekülbasierter elektronischer Schaltkreise oder Elektrochrome.

6. Experimenteller Teil

6.1. Generelle experimentelle Methoden

6.1.1. Physikalische Messtechnik

6.1.1.1. NMR-Spektroskopie

Die NMR-Messungen wurden an Geräten der Firma *Bruker* durchgeführt. ^1H -NMR-, ^{31}P -NMR- und ^{13}C -NMR-Routinespektren wurden an einem *Avance 300* (300,13 MHz: ^1H) gemessen. ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexverbindung sowie 2D-Experimente wurden entweder an einem *Avance 400* (400,13 MHz: ^1H), *Avance 600* (600,13 MHz: ^1H) oder *Avance III 600* (600,25 MHz: ^1H) gemessen. Die chemische Verschiebung bezieht sich auf das jeweilige Restsignal des deuterierten Lösungsmittels (^1H -NMR: CDHCl_2 : $\delta = 5,32$ ppm; Chloroform: $\delta = 7,26$ ppm) bzw. das Lösungsmittel selbst (^{13}C -NMR: CD_2Cl_2 : $\delta = 53,5$ ppm) als internem Standard oder 87 % H_3PO_4 als externem Standard (^{31}P -NMR).

6.1.1.2. IR-Spektroskopie

ATR-IR-Spektren wurden an einem *Excalibur FTS 3000* Spektrometer der Firma *Bio-Rad* gemessen, welches mit einem *Specac Golden Gate Diamond Single Reflection* ATR-System ausgestattet war. IR-Spektren in flüssiger Lösung wurden an einem *Scimitar FT 800* der Firma *Varian Inc.* in Flüssig-IR-Zellen mit CaF_2 -Fenstern durchgeführt. Raman Spektren wurden an einem Varian-FT-Raman-Modul gemessen, welches an ein *FTS-7000e*-Spektrometer mit Nd:YAG-Laser (Anregungswellenlänge $\lambda = 1064$ nm) und an einen stickstoffgekühlten Germaniumdetektor gekoppelt war. Dazu wurden pulverförmige oder kristalline Proben in Borsilikatglas-Kapillaren mit 1.5 mm Außendurchmesser eingeschmolzen. Die Auflösung betrug 2 cm^{-1} .

6.1.1.3. UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Absorptionsspektren wurden an einem Einstrahl-Spektralphotometer des Typs *Cary 50* der Firma *Varian Inc.* mit einem Messbereich von 220-1100 nm gemessen.

Die Messungen wurden in 1 mm oder 10 mm Quarzglas-Küvetten der Firma *Hellma* durchgeführt.

6.1.1.4. Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium der Universität Regensburg durchgeführt.

6.1.1.5. IR- und UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie

Die Spektroelektrochemie wurde in einer selbst gebauten OTTLE-Zelle gemessen, welche dem Design von Krějčík und Hartel entspricht.²¹⁸ Zwischen den CaF_2 -Fenstern befand sich eine Dreielektrodenanordnung aus einer Pt-Netz-Arbeits Elektrode, einer Pt-Netz-Gegenelektrode und einer Silberfolie-Referenz-Elektrode, welche in einem Polyethylen-Abstandshalter eingeschweißt war (jeweils von *Chempur* bezogen). Für die IR-Messungen wurde das FT-IR der Firma *Varian Inc.* oder ein *Nicolet iS10* FT-IR-Spektrometer von *Thermo Scientific* eingesetzt. Die UV/Vis/NIR-SEC-Messungen wurde an einem Zweistrahl-Spektralphotometer des Typs *OMEGA 20* der Firma *Bruins Instruments* in einem Messbereich von 220–2800 nm durchgeführt.

6.1.1.6. ESR-Spektroskopie

ESR-Spektren der oxidierten Verbindungen wurden mithilfe eines Tisch-ESR-Spektrometers der Serie *MiniScope* der Firma *Magnettech GmbH* im X-Band (9,3 – 9,55 GHz) durchgeführt. Die Temperierung der Proben erfolgte mithilfe eines *TC-H03* Temperaturreglergerätes des selben Herstellers. Die Proben wurden unter Inertgasatmosphäre in einem Schlenkkolben durch Zugabe einer stöchiometrischen Menge Acetylferrocinium-hexafluorophosphat (Darstellung nach Lit.:⁴¹⁷) in CH_2Cl_2 präpariert. Die Messung wurde in einem Quarzglas-Rohr mit $\approx 1,5$ mm Innendurchmesser durchgeführt. Die isotropen Raumtemperatur-Spektren wurden mit *MATLAB* (Version: R2010a) mithilfe der *EasySpin*-Toolbox (<http://www.easyspin.org/> Version: 4.0.0) unter Verwendung von *Garlic* simuliert. Für die anisotropen Tieftemperaturspektren wurde von Herrn David Schweinfurth (Freie Universität Berlin Arbeitsgruppe Prof. Dr. Biprajit Sarkar) das *EasySpin* Paket *Pepper* eingesetzt.

6.1.1.7. Elektrochemische Messungen

Cyclovoltammetrische und „Square-Wave“-voltammetrische Messungen wurden an einem Potentiostaten des Typs *Epsilon* der Firma *BASi* (*Bioanalytical Systems Inc.*) gemessen. Die Messanordnung bestand aus einer zylindrischen, vakuumdichten Einkompartiment-Zelle. Die spiralförmigen Silberdraht-Referenz- und Platindraht-Gegenelektroden sind durch Quickfits an entgegengesetzten Seiten der Zelle angebracht. Die Arbeitselektrode (Pt, 1,1 mm, *BASi*) wurde von oben mit einem Quickfit eingebracht, die Lösungsmittelmenge betrug ca. 7 mL. Vor jedem Experiment wurde die Arbeitselektrode mit Diamantpaste der Korngröße 1 μm bzw. 0,25 μm (*Buehler&Wirtz*) poliert. Die Zelle war über einen Schraubhahn mit einer Argonleitung verbunden, so dass alle Versuche unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt werden konnten. Tieftemperaturmessungen wurden durch Eintauchen in ein Isopropanol/Trockeneis-Bad durchgeführt. Als Leitelektrolyt wurde NBu_4PF_6 eingesetzt.

Als interner Standard wurde das Fc^*/Fc^{*+} -Redoxpaar verwendet, welches bei dem $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ Leitelektrolyten und der hier verwendeten Zellgeometrie bei einem Potential von -554 mV gegen das Fc/Fc^+ -Redox-Paar oxidiert wird. Fc^*/Fc^{*+} eignet sich, aufgrund der geringen Lösungsmittelabhängigkeit, des Halbstufenpotentials gegenüber Fc/Fc^+ besser zur Referenzierung.⁴¹⁸

6.1.1.8. Nichtlineare-Kurvenanpassung

Die Kurvenanpassung der spektroskopischen Messungen wurde mithilfe des Programmpakets *Origin 6.0* von *Microcal* (bzw. *OriginLab*) durchgeführt. Zur Anpassung der jeweils drei unterschiedlichen Spezies wurden zuerst die Spektren der neutralen und der zweifach oxidierten Spezies mithilfe der in *Origin 6.0* implementierten Standard-Peakfunktion „GaussAmp“ angepasst. Anschließend wurden die Bandenposition und die Halbwertsbreite konstant gehalten und die Spektren des Radikalkations angepasst. Die Extinktion der Banden wurde entweder frei angepasst oder der Komproportionierungskonstante entsprechend eingeschränkt. Um die relativen Extinktionen der einzelnen gaußförmigen Bestandteile der *UV/Vis/NIR*-Spektren miteinander in Relation zu setzen, wurden Randbedingungen eingeführt. Dies bedeutet, dass für das Spektrum einer Spezies, das sich z.B. aus drei Banden mit der Intensität $A_1 = x$, $A_2 = y$ und $A_3 = z$ zusammensetzt, die Bedingung:

$$\frac{A_1}{x} = \frac{A_2}{y} = \frac{A_3}{z} \quad (6.1)$$

erfüllt sein muss. Auch für das Dikation wurde eine identische Randbedingung definiert, und so jeweils eine Einhüllende konstruiert, welche eine Anpassung der Konzentrationen von neutraler und dikationischer Spezies erlaubt. Die spektroskopischen Charakteristika des Radikalkations wurden unter Verwendung einer minimalen Anzahl an Banden angepasst. Die iterative Anpassung der *IR-SEC*-Messungen ist im Text beschrieben (Abschnitt 2.3.2.1 auf Seite 79). Um die Halbwertsbreite der jeweiligen Bande zu berechnen muss die aus *Origin 6.0* ermittelte Breite w entsprechend der Formel

$$\tilde{\nu}_{1/2} = 2 \times w \times \sqrt{\ln 4} \quad (6.2)$$

in die Halbwertsbreite $\tilde{\nu}_{1/2}$ umgerechnet werden.

6.1.2. Arbeitstechniken und Lösungsmittel

Zur Darstellung der organischen Ausgangsverbindungen wurden Lösungsmittel von analytischer Qualität von verschiedenen Herstellern und Ausgangsmaterialien in handelsüblicher Qualität verwendet.

Die Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre wurden mithilfe von Standard-Schlenk-Techniken unter Stickstoff-Inertgasatmosphäre ausgeführt. Lösungsmittel für die Umsetzung und Aufarbeitung sowie die spektroskopischen Untersuchungen wurden durch dreimaliges Refluxieren über dem jeweiligen Trocknungsmittel und Ablassen im Stickstoffgegenstrom unter Stickstoff gesetzt, und dann vom Trocknungsmittel abdestilliert (Diethylether: Natriumsand mit Benzophenon als Indikator, vorgetrocknet über KOH; CH_2Cl_2 : CaH_2 ; Ethanol: Natrium; Hexan: Kalium; Methanol: Mg-Späne; THF: Kalium mit Benzophenon als Indikator, vorgetrocknet mit KOH; Toluol: Natrium; NEt_3 : KOH).

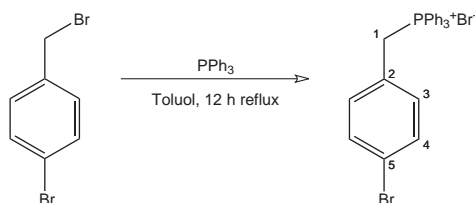
Die Lösungsmittel für die NMR-spektroskopischen Messungen an Komplexverbindungen wurden durch drei „freeze-pump-thaw“-Zyklen unter Inertgasatmosphäre gesetzt und über 3 Å Molsieb gelagert. Chloroform- d_2 wurde von der Firma *Armar Chemicals* bezogen (99,8 % mit einer Silberfolie stabilisiert). Dichlormethan- d_2 wurde von verschiedenen Anbietern in unterschiedlichen Deuterierungsgraden und Reinheiten bezogen.

Das CH_2Cl_2 für die elektrochemischen Untersuchungen wurde nach dem Trocknen über CaH_2 über eine kurze Säule ($15 \times 1,5$ cm pro 200 mL CH_2Cl_2) aus basischem Al_2O_3 der Aktivitätsstufe Super I von Säure- und Wasserspuren befreit. Das $\text{ClH}_2\text{CCH}_2\text{Cl}$ für spektroelektrochemische Untersuchungen wurde wasserfrei (*Sigma Aldrich*: anhydrous 99,8 %) gekauft und ohne Destillation der Trocknung über Al_2O_3 unterzogen wie für CH_2Cl_2 beschrieben.

6.2. Synthesen der Diphenylethene

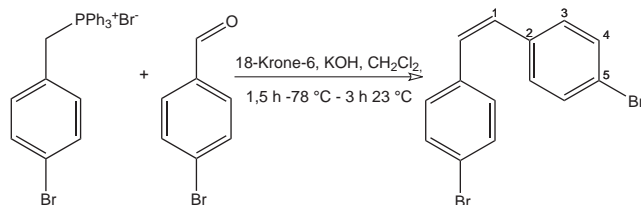
6.2.1. (*Z*)-disubstituierte Diphenylethene

6.2.1.1. (4-Brombenzyl)triphenylphosphonium-bromid



Die Synthese erfolgte in Anlehnung an eine ähnliche Prozedur zur Darstellung von (4-Iodbenzyl)triphenylphosphonium-bromid.⁴¹⁹ Eine Lösung von 4,000 g (16,00 mmol) 4-(Brommethyl)brombenzol und 6,336 g (24,16 mmol) Triphenylphosphan wurde für 12 h in 85 mL trockenem Toluol refluxiert. Das ausgefallene Produkt wurde nach dem Abkühlen abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Trocknen am Vakuum ergab (4-Brombenzyl)triphenylphosphonium-bromid als weißes Pulver in 95,4 % Ausbeute (7,820 g, 15,27 mmol).

6.2.1.2. (*Z*)-1,2-Bis(4-bromphenyl)ethen – *Z*-St-Br



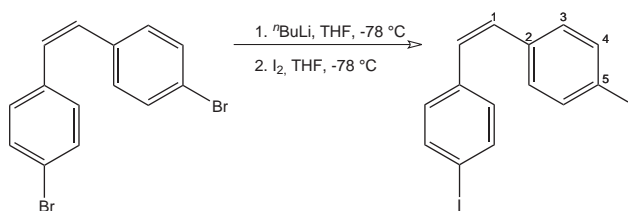
Die Darstellung erfolgte nach einer Prozedur von Bosnanac.¹⁴⁴ Eine Lösung von 2,941 g (15,89 mmol) 4-Brombenzaldehyd, 10,583 g (20,66 mmol) (4-Brombenzyl)triphenylphosphonium-bromid, und 0,420 g (1,59 mmol) 18-Krone-6 in 40 mL CH_2Cl_2 wurde auf -78°C abgekühlt und mit 2,319 g (41,32 mmol) frisch gepulvertem KOH versetzt. Die Mischung wurde 1,5 h bei -78°C und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Filtrieren wurde mit 20 mL gesättigter NH_4Cl -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer zu einem gelblichen Pulver eingengt. Dieses wurde mit 140 mL Hexan extrahiert und über einer SiO_2 -Flashsäule gereinigt, wobei mit Hexan nachgewaschen wurde. Nach dem Einengen am Rotationsverdampfer wurde ein farbloses

Öl erhalten, welches durch Stehen als reines **Z-St-Br** in 63,0 % Ausbeute auskristallisierte (3,385 g, 10,01 mmol). Die entstandenen Kristalle waren für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet.

¹H-NMR (CDCl₃, 300,1 MHz): δ = 7,36 (dm, ³J_{H-H} = 8,5 Hz, 4H, H_{3/4}), 7,08 (dm, ³J_{H-H} = 8,5 Hz, 4H, H_{3/4}), 6,54 ppm (s, 2H, H₁).

lit¹⁴⁴ ¹H-NMR (CDCl₃, 300,0 MHz): δ = 7,37 (dd, J_{H-H} = 8,8, 2,2 Hz, 4H), 7,09 (dd, J_{H-H} = 8,8, 2,2 Hz, 4H), 6,55 ppm (s, 2H).

6.2.1.3. (Z)-1,2-Bis(4-iodophenyl)ethen – Z-St-I



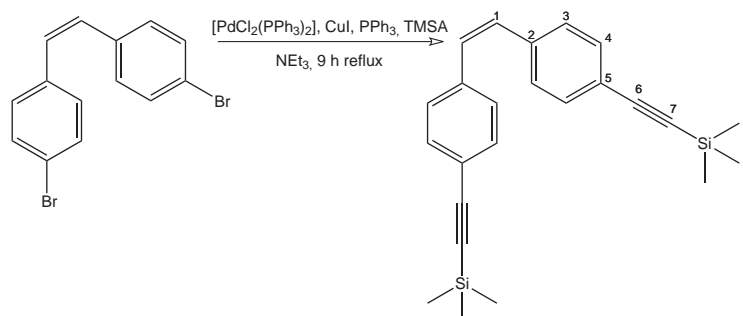
Eine Lösung von 2,000 g (5,92 mmol) **Z-St-Br** in 50 mL trockenem THF wurde bei –78 °C tropfenweise mit 12,02 mL (14,21 mmol) einer 15 %igen ⁿBuLi-Lösung versetzt. Nach Beendigung der Zugabe wurde die gelbliche Lösung weitere 15 min bei –78 °C gerührt. Über eine Teflonkanüle wurden 5,621 g (22,15 mmol) I₂ in 50 mL THF zugetropft. Weitere 15 min später wurde die dunkelbraune Mischung erwärmt und eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Iod wurde anschließend durch Zugabe von 8,134 g (32,68 mmol) Na₂S₂O₃ · 5 H₂O in 50 mL H₂O reduziert, die Reaktionsmischung mit 100 mL Et₂O extrahiert und die organische Phase zweimal mit 100 mL Wasser gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ und Filtration wurde am Rotationsverdampfer zu einem gelblichen Öl eingeeengt, welches sich beim Stehen verfestigte. **Z-St-I** wurde in Form gelber Kristalle erhalten (2,246 g, 5,20 mmol, 87,9 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 400,1 MHz): δ = 7,56 (dm, ³J_{H-H} = 8,4 Hz, 4H, H_{3/4}), 6,96 (dm, ³J_{H-H} = 8,4 Hz, 4H, H_{3/4}), 6,52 ppm (s, 2H, H₁).

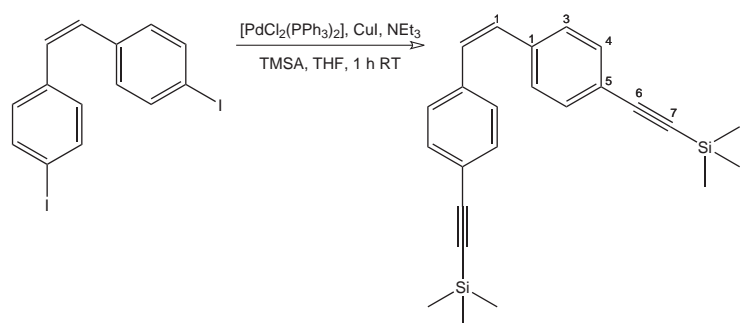
lit¹⁵⁴ ¹H-NMR (CDCl₃, 500,0 MHz): δ = 7,25 (d, J_{H-H} = 7,5 Hz, 4H), 6,97 (d, J_{H-H} = 7,5 Hz, 4H), 6,44 ppm (s, 2H).

6.2.1.4. (Z)-1,2-Bis(4-(trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)ethen – Z-St-TMS

Über **Z-St-Br**: Unter einer trockenen N₂-Atmosphäre wurden 1,599 g (4,73 mmol) **Z-St-I**, 0,066 g (0,09 mmol) [PdCl₂(PPh₃)₂], 0,018 g (0,09 mmol) CuI, 1,30 mL (0,923 g,



9,40 mmol) TMSA und 0,066 g (0,09 mmol) PPh₃ in 75 mL NEt₃ suspendiert und 9 h am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die gelbe Lösung am Vakuum zur Trockene eingengt, mit Et₂O extrahiert (4 x 20 mL) und nacheinander mit je 50 mL H₂O, 1 M HCl und H₂O (2 x) gewaschen. Nach dem Trocknen mit MgSO₄ und dem Einengen am Rotationsverdampfer wurde das dunkelbraune Öl durch eine Flashchromatographie mit SiO₂/Et₂O gereinigt. Abrotieren des Lösungsmittels ergab ein braunes Öl (1,838 g), welches nur geringe Anteile an Produkt aufwies.

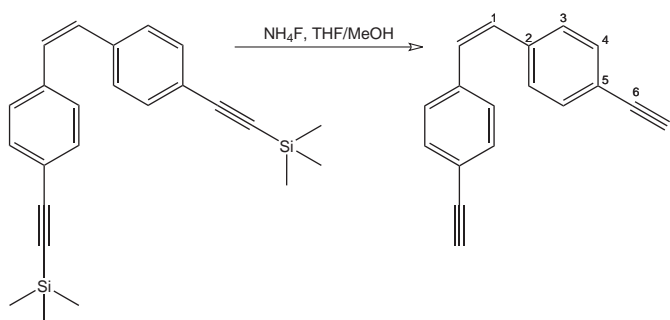


Über **Z-St-I**: **Z-St-I** (1,500 g, 3,47 mmol), [PdCl₂(PPh₃)₂] (0,097 g, 0,14 mmol), CuI (0,053 g, 0,28 mmol) und NEt₃ (1,41 mL, 1,02 g, 10,12 mmol) wurden in 20 mL trockenem THF unter Stickstoffatmosphäre suspendiert. Über einen Tropftrichter wurden 1,01 mL (0,72 g, 7,38 mmol) TMSA in 10 mL THF über 45 min zugetropft. Die Lösung wurde weitere 30 min gerührt bis eine Schwarzfärbung die Entstehung von Palladiumschwarz und damit das Ende der Reaktion anzeigte. Die Lösungsmittel wurden am Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff mit 75 mL Hexan extrahiert. Filtration über eine 7 cm hohe Schicht Kieselgel und Nachwaschen mit Hexan (bis die Extrakte farblos waren) ergab eine gelbliche Lösung, welche auf 10 mL eingengt wurde. Beim Abkühlen auf -30 °C wurden schwach gelbe Kristalle von **Z-St-TMS** erhalten (1,028 g, 3,17 mmol, 91,2 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300,1 MHz): $\delta = 7,31$ (dm, $^3J_{\text{H-H}} = 8,4$ Hz, 4H, $H_{3/4}$), 7,15 (dm, $^3J_{\text{H-H}} = 8,4$ Hz, 4H, $H_{3/4}$), 6,57 (s, 2H, H_1), 0,25 ppm (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 75,5 MHz): $\delta = 137,2$ (s, C_2), 131,9 (s, $C_{3/4}$), 130,3 (s, C_1), 128,7 (s, $C_{3/4}$), 121,8 (s, C_5), 105,0 (s, C_6), 94,8 (s, C_7), -0,1 ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

6.2.1.5. (Z)-1,2-Bis(4-ethinylphenyl)ethen – Z-St



In einer Stickstoffatmosphäre wurden 0,397 g (1,22 mmol) **Z-St**-TMS und 0,107 g (2,89 mmol) NH_4F in einer Mischung aus 35 mL trockenem MeOH und 20 mL trockenem THF für 48 h gerührt und anschließend 6 Stunden refluxiert. Die Lösungsmittel wurden am Vakuum abgezogen, der Rückstand portionsweise mit 20 mL Hexan extrahiert und über 5 cm SiO_2 unter Stickstoff filtriert. Nach Einengen zur Trockene wurde **Z-St** als weißer kristalliner Feststoff erhalten (0,220 g, 0,96 mmol, 78,8 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300,1 MHz): $\delta = 7,35$ (dm, $^3J_{\text{H-H}} = 8,4$ Hz, 4H, $H_{3/4}$), 7,18 (dm, $^3J_{\text{H-H}} = 8,4$ Hz, 4H, $H_{3/4}$), 6,60 (s, 2H, H_1), 3,09 ppm (s, 2H, $\text{C}\equiv\text{CH}$).

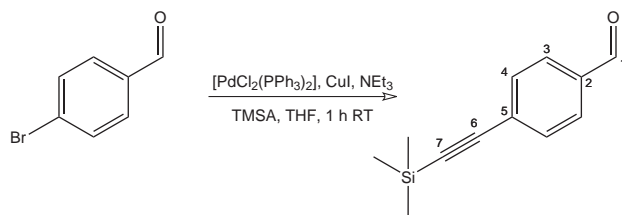
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 75,5 MHz): $\delta = 137,4$ (s, C_2), 132,1 (s, $C_{3/4}$), 130,4 (s, C_1), 128,8 (s, $C_{3/4}$), 120,9 (s, C_5), 83,6 (s, C_6), 77,7 ppm (s, C_7).

Anal. Ber. für: $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ ($M = 228,29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C: 94,70 %; H: 5,30 %; Gefunden: C: 90,35 %; H: 6,00 %.

6.2.2. (E)-disubstituierte Diphenylethene

6.2.2.1. 4-((Trimethylsilyl)ethinyl)benzaldehyd

Die Darstellung erfolgte wie bei Thorand und Krause beschrieben.¹⁴⁶ Unter N_2 -Atmosphäre wurde zu einer Lösung von 4-Brombenzaldehyd (4,189 g, 22,64 mmol), CuI (0,172 g, 0,90 mmol), $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (0,317 g, 0,45 mmol) und NEt_3 (6,27 mL, 4,57 g, 45,23 mmol) in 25 mL THF über 45 min eine Lösung aus 3,285 mL (2,285 g, 23,75 mmol)

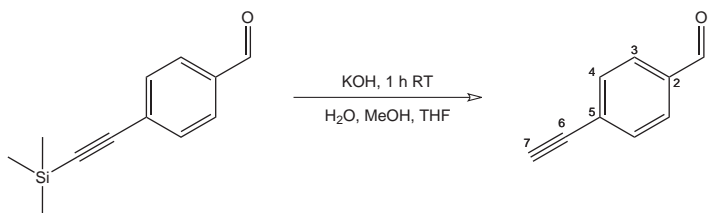


TMSA in 4,5 mL THF zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde für weitere 15 min bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel am Vakuum abgezogen. Der verbliebene Feststoff wurde mit Pentan extrahiert bis das Extrakt farblos war und über Celite filtriert. Eindampfen am Vakuum und Resublimation bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar und $60^\circ C$ ergab 4-(Trimethylsilyl)ethynylbenzaldehyd als weißen, kristallinen Feststoff in 70,0 % Ausbeute (3,2053 g, 15,84 mmol).

1H -NMR ($CDCl_3$, 300,1 MHz): $\delta = 10,00$ (s, 1H, H_1), 7,82 (d, $^3J_{H-H} = 8,3$ Hz, 2H, $H_{3/4}$), 7,60 (d, $^3J_{H-H} = 8,3$ Hz, 2H, $H_{3/4}$), 0,27 ppm (s, 9H, $Si(CH_3)_3$).

lit ¹⁴⁶ 1H -NMR ($CDCl_3$, 400,0 MHz): $\delta = 9,99$ (s, 1H), 7,87 (dm, $J_{H-H} = 8,4$ Hz, 2H), 7,52 (dm, $J_{H-H} = 8,4$ Hz, 2H), 0,25 ppm (s, 9H).

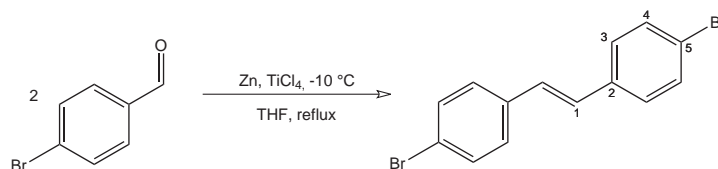
6.2.2.2. 4-Ethynylbenzaldehyd



Zu einer Lösung aus 1,390 g (6,87 mmol) 4-(Trimethylsilyl)ethynylbenzaldehyd in jeweils 15 mL THF und MeOH wurden unter Rühren 0,422 g (7,53 mmol) KOH in 13 mL H_2O gegeben. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur und Einengen am Vakuum wurden 50 mL Et_2O zugegeben, die Phasen getrennt und die organische Phase noch weitere 2 x mit 30 mL H_2O gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Filtrieren und Trocknen am Vakuum wurde reines 4-Ethynylbenzaldehyd als hellgelber Feststoff erhalten (0,838 g, 6,44 mmol, 93,3 % Ausbeute).

1H -NMR ($CDCl_3$, 300,1 MHz): $\delta = 10,01$ (s, 1H, H_1), 7,84 (d, $^3J_{H-H} = 8,4$ Hz, 2H, $H_{3/4}$), 7,63 (d, $^3J_{H-H} = 8,4$ Hz, 2H, $H_{3/4}$), 3,30 ppm (s, 1H, $C\equiv CH$).

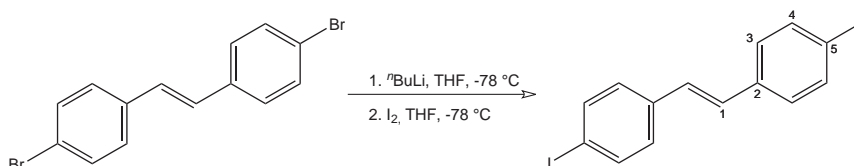
lit ¹⁵² 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 9,88$ (s, 1H, CHO), 7,62 (verzerrtes q, 4H), 3,21 ppm (s, 1H).

6.2.2.3. (*E*)-1,2-Bis(4-bromphenyl)ethen – *E-St-Br*

Nach einer Prozedur von Jeong *et al.*¹⁴⁵ Zu einer Suspension aus Zink-Pulver (7,960 g, 121,77 mmol) in 120 mL THF in einem Dreihalskolben, der mit zwei Tropftrichtern, einem Rückflusskühler und einem effektiven Rührer ausgestattet war, wurden langsam 6,6 mL (11,418 g, 60,19 mmol) TiCl_4 bei -10 °C zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde zum Rückfluss erwärmt und eine Lösung aus 4,000 g (21,62 mmol) 4-Brombenzaldehyd in 100 mL THF zugetropft. Es wurde weitere fünf Stunden am Rückfluss gerührt. Zur abgekühlten Mischung wurden 200 mL gesättigte NaHCO_3 -Lösung gegeben und anschließend mit Ethylacetat (3 x 50 mL) extrahiert. Die Extrakte wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Nach Umkristallisation aus Toluol wurden farblose Plättchen von *E-St-Br* in 42,4 % Ausbeute erhalten (1,550 g, 4,59 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300,1 MHz): $\delta = 7,48$ (dm, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5\text{ Hz}$, 4H, $H_{3/4}$), 7,36 (dm, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5\text{ Hz}$, 4H, $H_{3/4}$), 7,02 ppm (s, 2H, H_1).

lit¹⁴⁵ $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60,0 MHz): $\delta = 7,49$ (d, $J_{\text{H-H}} = 8,7\text{ Hz}$, 4H), 7,37 (d, $J_{\text{H-H}} = 8,7\text{ Hz}$, 4H), 7,01 ppm (s, 2H).

6.2.2.4. (*E*)-1,2-Bis(4-iodphenyl)ethen – *E-St-I*

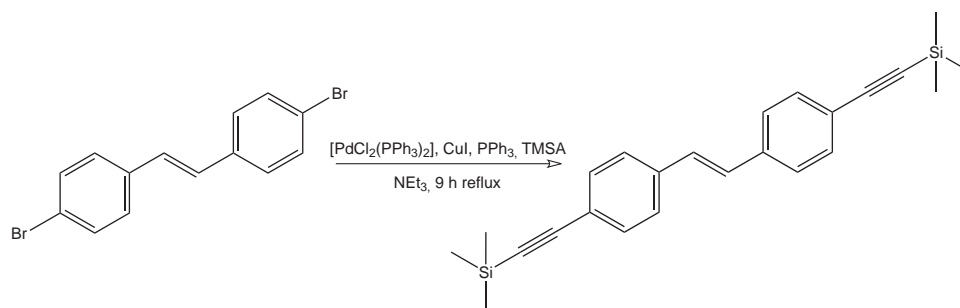
Anhand einer Prozedur von Lucas *et al.*⁸³ Eine Lösung aus 0,696 g (2,06 mmol) *E-St-Br* in 270 mL THF wurde auf -78 °C gekühlt und tropfenweise mit 5,60 mL (9,52 mmol) einer 1,7 M $t\text{BuLi}$ -Lösung versetzt. Nach Beendigung der Zugabe wurde für weitere 10 min bei -78 °C gerührt und anschließend auf 0 °C erwärmt. Eine Lösung von 7,940 g (7,64 mmol) I_2 in 70 mL THF wurde über 3 min bei -78 °C zugegeben. Die Mischung wurde weitere 10 min bei -78 °C belassen, auf Raumtemperatur erwärmt und nach

Zugabe von 180 mL Et₂O mit wässriger Na₂S₂O₃ · 5 H₂O-Lösung (3,2 g in 100 mL H₂O) und gesättigter Kochsalzlösung (2 x 100 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄, Filtration und Eindampfen am Vakuum wurde ein gelbes Puder erhalten. Umkristallisation aus Toluol ergab gelbe Plättchen von **E-St-I** in 45,8% Ausbeute (0,407 g, 0,94 mmol).

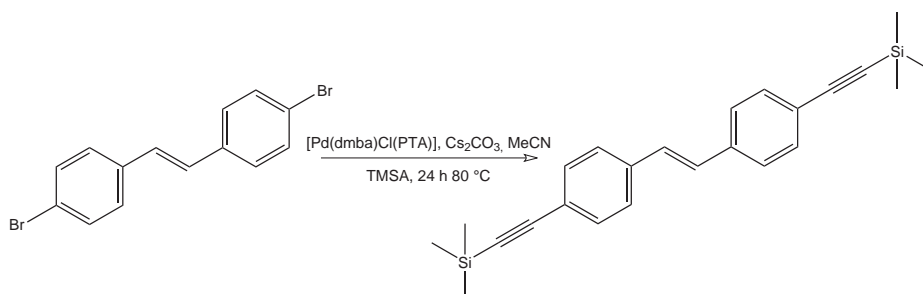
¹H-NMR (CDCl₃, 300,1 MHz): δ = 7,68 (dm, ³J_{H-H} = 8,5 Hz, 4H, H_{3/4}), 7,24 (dm, ³J_{H-H} = 8,5 Hz, 4H, H_{3/4}), 7,01 ppm (s, 2H, H₁).

lit⁴²⁰ ¹H-NMR (CDCl₃, 300,0 MHz): δ = 7,66 (d, J_{H-H} = 8 Hz, 4H), 7,24 (d, J_{H-H} = 8 Hz, 4H), 7,00 ppm (s, 2H).

6.2.2.5. (*E*)-1,2-Bis(4-(trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)ethen – *E-St-TMS*

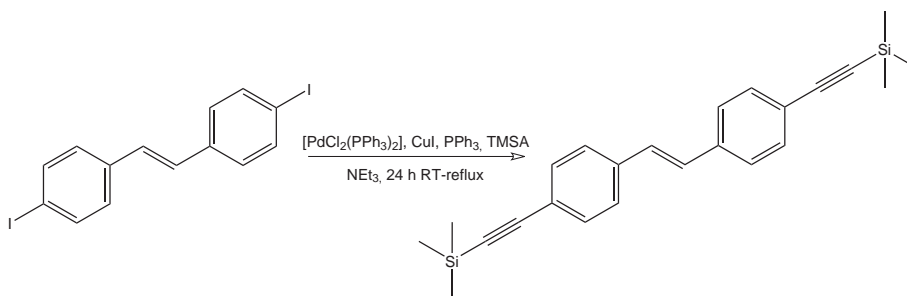


Eine Suspension aus **E-St-Br** (2,000 g, (5,92 mmol), TMSA (1,64 mL, 1,16 g, 11,83 mmol), [PdCl₂(PPh₃)₂] (0,070 g, 0,10 mmol), CuI (0,016 g, 0,08 mmol) und PPh₃ (0,109 g, 0,41 mmol) in 80 mL NEt₃ wurden unter Stickstoffatmosphäre 6 h bei 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Abziehen des Lösungsmittels wurde mit Et₂O extrahiert, bis das Extrakt farblos war (5 x 30 mL). Die kombinierten Fraktionen wurden mit H₂O, 1 M HCl und H₂O (3 x) gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄, Filtration und Abrotieren des Lösungsmittels wurde ein gelber Feststoff erhalten (1,276 g), der nur Edukt enthält.



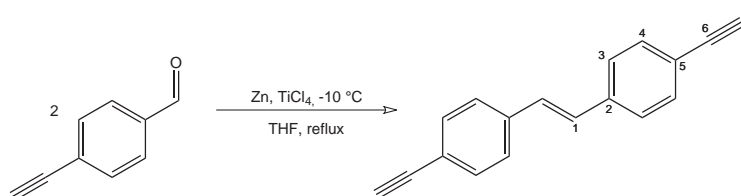
6. Experimenteller Teil

Eine Mischung aus **E-St-Br** (1,679 g, 4,97 mmol), Cs₂CO₃ (4,855 g, 14,90 mmol) und [PdCl(dmba)(PTA)] (0,108 g, 0,25 mmol) in 40 mL MeCN wurde unter N₂ für 30 min auf 80 °C erhitzt. Über eine Spritze wurden 2,06 mL TMSA (1,46 g, 14,90 mmol) zugegeben und weiter 24 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurden 100 mL H₂O zugegeben, um die Reaktion zu beenden. Danach wurde die organische Phase mit Toluol (4 x 50 mL) extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Es wurden 0,130 g eines braunen Feststoffs erhalten, welcher aus mehreren Verbindungen bestand.



Die Reaktion wurde wie bei Lucas *et al.* beschrieben⁸³ durchgeführt. Eine Mischung aus 0,407 g (0,94 mmol) **E-St-I**, 0,068 g (0,10 mmol) [PdCl₂(PPh₃)₂], 0,018 g (0,09 mmol) CuI und 0,33 mL (0,234 g, 2,39 mmol) TMSA in 150 mL NEt₃ wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde keine Bildung von Ammoniumsalz beobachtet. Die gelbe Suspension wurde filtriert und der Filterkuchen wurde mit Et₂O (5 x 10 mL) gewaschen. Die kombinierten Extrakte wurden zur Trockene eingengt, in 30 mL CHCl₃ aufgenommen, und mit jeweils 50 mL H₂O, 1M HCl und H₂O (3 x) gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄, Filtration und Abrotieren des Lösungsmittels, wurde das Edukt in 97,5 % Ausbeute erhalten (0,397, 0,92 mmol).

6.2.2.6. (*E*)-1,2-Bis(4-ethinylphenyl)ethen – *E-St*



In einem Dreihalskolben mit zwei Tropftrichtern und einem Rückflusskühler wurden 2,00 mL (3,46 g 18,24 mmol) TiCl₄ in 15 mL THF langsam zu einer Suspension aus

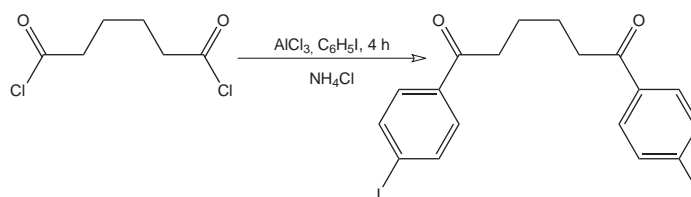
20 mL THF und 2,3544 g (36,02 mmol) Zn-Pulver bei -10 °C zugetropft. Die dunkelblaue Mischung wurde zum Rückfluss erhitzt und eine Lösung aus 0,830 g (6,38 mmol) 4-Ethynylbenzaldehyd in 30 mL THF zugetropft. Nach weiteren 5 h am Rückfluss wurden zur abgekühlten Reaktionsmischung vorsichtig 60 mL NaHCO₃ gegeben, und mit Ethylacetat (3 x 20 mL) extrahiert. Die kombinierten Extrakte wurden über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Nach dem Einengen zur Trockene wurde über neutralem Al₂O₃ (mit 5 % H₂O deaktiviert) chromatographiert (CH₂Cl₂/Petrolether 4/1 bis CH₂Cl₂/Petrolether 1/1). Umkristallisation durch Überschiebung einer Benzollösung mit Methanol ergab **E-St** in 30,2 % Ausbeute (0,220 g, 0,96 mmol).

¹H-NMR (CDCl₃, 300,1 MHz): δ = 7,04-7,55 (m, 8H, H_{3/4}), 7,09 (s, 2H, H₁), 3,14 ppm (s, 2H, C≡CH).

lit⁸³ ¹H-NMR (CDCl₃, 300,0 MHz): δ = 7,47 (d, J_{H-H} = 8 Hz, 4H, H_{3/4}), 7,44 (d, J_{H-H} = 8 Hz, 4H, H_{3/4}), 7,08 (s, 2H), 3,12 ppm (s, 2H, C≡CH).

6.2.3. Fixierte (Z)-disubstituierte Diphenylethene

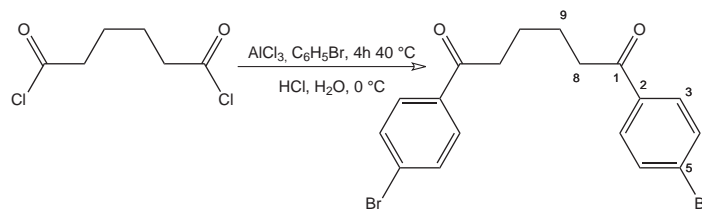
6.2.3.1. 1,6-Bis(4-iodphenyl)hexan-1,6-dion – Z-Cyclo-I-o



Unter einer N₂-Atmosphäre wurden 2,255 g (16,91 mmol) AlCl₃ in 10,50 mL (19,11 g, 93,67 mmol) Iodbenzol suspendiert und tropfenweise mit einer Lösung von 1,20 mL (1,51 g, 8,23 mmol) Adipoylchlorid in 1,80 mL (3,28 g, 16,06 mmol) Iodbenzol versetzt. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur wurden 20 mL gesättigte, wässrige NH₄Cl-Lösung zugegeben. Die organische Phase wurde mit Et₂O (3 x 30 mL) extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Nach Resublimation im Feinvakuum wurden 0,725 g eines weißen Feststoffs erhalten, der überwiegend aus m-Diiodbenzol bestand (Ausbeute ca. 13 %).

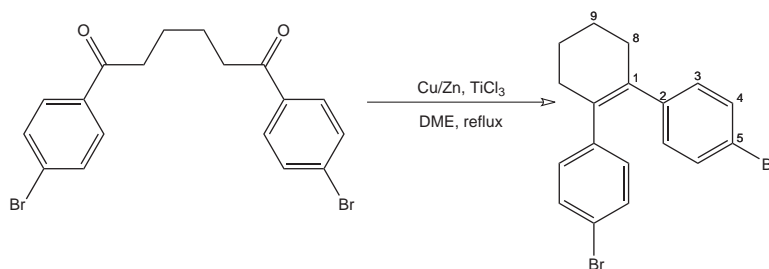
¹H-NMR (CDCl₃, 300,1 MHz): δ = 8,09 (t, ⁴J_{H₁-H₃} = 1,6 Hz, 1H, H₁), 7,69 (dt, ³J_{H₃-H₄} = 7,9 Hz, ⁴J_{H₃-H₁} = 1,6 Hz, 2H, H₃), 6,86 ppm (t, ³J_{H₄-H₃} = 7,9 Hz, 1H, H₄).

lit⁴²¹ ¹H-NMR (TMS, 300,1 MHz): δ = 8,00 (t, ⁴J_{H₁-H₃} = 1,62 Hz, 1H, H₁), 7,54 (dt, ³J_{H₃-H₄} = 7,93 Hz, ⁴J_{H₃-H₁} = 1,62 Hz, 2H, H₃), 6,65 ppm (t, ³J_{H₄-H₃} = 7,93 Hz, 1H, H₄).

6.2.3.2. 1,6-Bis(4-bromphenyl)hexan-1,6-dion – *Z-Cyclo-Br-o*

Die Darstellung wurde analog zu einer Prozedur zur Darstellung von 1,6-Diphenylhexan-1,6-dion¹⁶² durchgeführt. Zu einer Suspension von 5,636 g (42,27 mmol) AlCl_3 in 25,0 mL (32,28 g, 237,41 mmol) Brombenzol wurde eine Lösung von 3,00 mL (3,77 g, 20,57 mmol) Adipoylchlorid in 4,00 mL (5,96 g, 37,98 mmol) Brombenzol so langsam zugetropft, dass die Temperatur 40 °C nicht überschritt. Die resultierende Mischung wurde weitere 4 h bei 40 °C gerührt und die Reaktion anschließend vorsichtig durch Zugabe von 50 mL konz. HCl und 50 g Eis beendet. Die entstandenen Feststoffe wurden abfiltriert und mit wenig Brombenzol nachgewaschen. Der Filterkuchen wurde in 200 mL CHCl_3 und 20 mL H_2O in der Wärme gelöst. Die organische Phase wurde abgetrennt, über MgSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer zu einem weißem Feststoff eingengt (4,427 g, 10,54 mmol, 24,9 % Ausbeute).

¹H-NMR (CDCl_3 , 300,1 MHz): δ = 7,81 (dm, $^3J_{\text{H-H}} = 8,6$ Hz, 4H, $H_{3/4}$), 7,60 (dm, $^3J_{\text{H-H}} = 8,6$ Hz, 4H, $H_{3/4}$), 3,00 (m, 4H, H_8), 1,82 ppm (m, 4H, H_9).

6.2.3.3. 1,2-Bis(4-bromphenyl)cyclohex-1-en – *Z-Cyclo-Br*

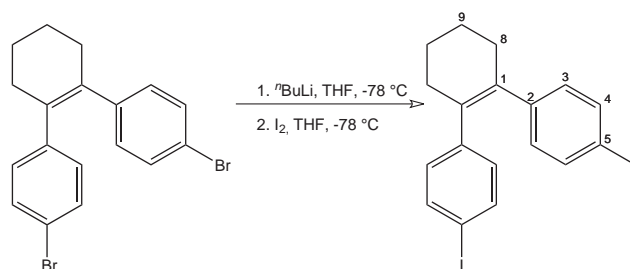
Die Synthese wurde an eine ähnlichen Prozedur von McMurry *et al.* zur Darstellung von 1,2-Diphenylcyclohex-1-en¹⁵⁸ angelehnt. Das Zink/Kupfer-Paar wurde dargestellt, indem 15,000 g (229,39 mmol) Zink-Pulver unter N_2 -Atmosphäre zu einer Lösung von 1,147 g (4,59 mmol) $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 60 mL H_2O gegeben wurden. Die schwarze Lösung wurde mit einem Stickstoffstrom bewegt. Nach 10 min wurde von dem dunkelgrauen Rückstand

abfiltriert, welcher noch mit N₂-gesättigtem H₂O, Aceton und Et₂O gewaschen und anschließend im Vakuum zu 14,195 g des dunkelgrauen Pulvers getrocknet wurde.

Eine Suspension aus 13,483 g (87,42 mmol) TiCl₃ und 13,090 g (201,59 mmol) Zink/Kupfer-Paar wurde in 200 mL DME für eine Stunde am Rückfluss erhitzt. Über 9 h wurden mithilfe eines Tropftrichters 300 mL einer warmen Lösung von 3,304 g (7,864 mmol) 1,6-Bis(4-bromphenyl)hexan-1,6-dion in 600 mL DME zugetropft. Im Anschluss wurden weitere 15 h am Rückfluss gekocht und dann über 9 h die restlichen 300 mL der warmen DME-Lösung von **Z-Cyclo-Br-o** zugetropft. Nach weiteren 15 h Rückfluss wurde die Reaktionsmischung abgekühlt, über 6 cm Florisil filtriert und mit Hexan (2 x 100 mL) nachgewaschen. Die grüne Lösung wurde auf ca. 100 mL eingengt und durch Zugabe von 100 mL gesättigter, wässriger NaHCO₃-Lösung gequenscht. Die Emulsion wurde über einen Büchner-Trichter filtriert, der Filterkuchen mit Et₂O (4 x 20 mL) gewaschen und die kombinierten organischen Phasen im Scheidetrichter von der wässrigen Phase getrennt und mit H₂O (2 x 50 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄, Filtration und Einengen am Rotationsverdampfer wurde ein braunes Öl erhalten, welches nach Lösen in einer geringen Menge heißem Hexan in Form hellbrauner Kristalle auskristallisierte (1,075 g, 2,85 mmol, 36,3 % Ausbeute).

¹H-NMR (CDCl₃, 300,1 MHz): δ = 7,23 (d, ³J_{H-H} = 8,5 Hz, 4H, H_{3/4}), 6,83 (d, ³J_{H-H} = 8,5 Hz, 4H, H_{3/4}), 2,39 (m, 4H, H₈), 1,81 ppm (m, 4H, H₉).

6.2.3.4. 1,2-Bis(4-iodphenyl)cyclohex-1-en – **Z-Cyclo-I**



Unter Schutzgasatmosphäre wurden zu einer Lösung von 1,069 g (2,75 mmol) **Z-Cyclo-Br** in 30 mL THF langsam 4,14 mL (6,63 mmol) einer 1,6 M ⁿBuLi-Lösung bei –78 °C zugetropft. Die resultierende gelbe Lösung wurde 30 min bei –78 °C gerührt und dann tropfenweise mit 2,620 g (10,32 mmol) I₂ in 22 mL THF versetzt. Im Anschluss wurde 30 min lang bei –78 °C gerührt. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurden 50 mL Et₂O und 3,776 g (15,21 mmol) Na₂S₂O₃ · 5 H₂O in 50 mL H₂O zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und zweimal mit H₂O gewaschen. Trocknen über

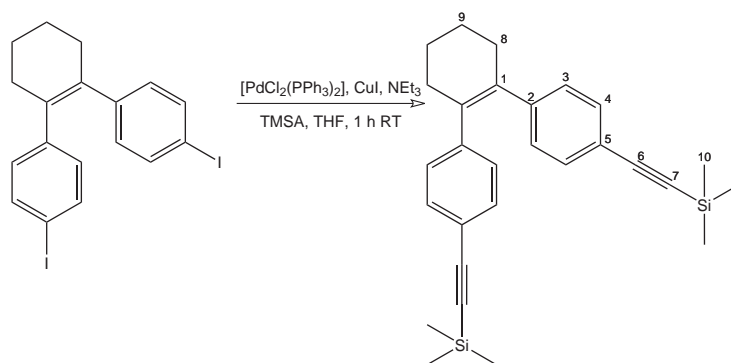
MgSO₄, Filtration und Eindampfen am Rotationsverdampfer ergab ein braunes Öl. Nach Umkristallisation aus Hexan wurden 0,834 g (1,73 mmol, 62,8 % Ausbeute) bräunlicher Nadeln von **Z-Cyclo-I** erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300,1 MHz): δ = 7,44 (d, ³J_{H-H} = 8,4 Hz, 4H, H_{3/4}), 6,72 (d, ³J_{H-H} = 8,4 Hz, 4H, H_{3/4}), 2,39 (m, 4H, H₈), 1,81 ppm (m, 4H, H₉).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 75,5 MHz): δ = 142,9 (s, C₁), 136,9 (s, C₄), 134,6 (s, C₂), 130,9 (s, C₃), 91,4 (s, C₅), 31,7 (s, C₈), 23,0 ppm (s, C₉).

Anal. Ber. für: C₁₈H₁₆I₂ (M = 486,13 g·mol⁻¹): C: 44,47 %; H: 3,32 %; Gefunden: C: 45,75 %; H: 3,43 %.

6.2.3.5. 1,2-Bis(4-(trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)cyclohex-1-en – **Z-Cyclo-TMS**



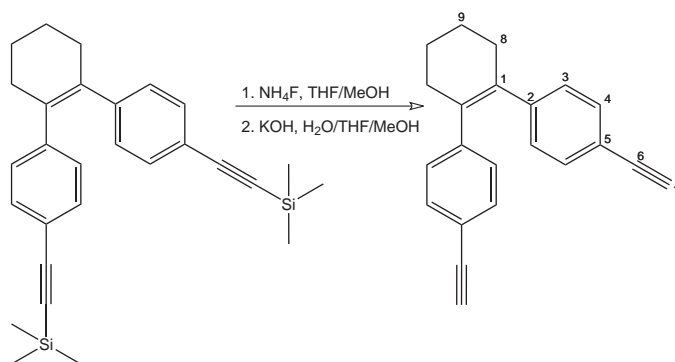
Unter einer Inertgasatmosphäre wurden **Z-Cyclo-I** (0,834 g, 1,73 mmol), [PdCl₂(PPh₃)₂] (0,052 g, 0,07 mmol), CuI (0,026 g, 0,14 mmol) und NEt₃ (0,70 mL, 0,51 g, 5,03 mmol) in 15 mL trockenem THF suspendiert. Über einen Tropftrichter wurden 0,60 mL (0,43 g, 4,34 mmol) TMSA in 4 mL THF über 60 min zugetropft. Die Mischung wurde weitere 15 min bis zum Erscheinen von Palladiumschwarz gerührt und am Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der dunkelbraune Rückstand wurde mit Et₂O (3 x 20 mL) und Toluol (4 x 10 mL) extrahiert und über Celite filtriert. Die dunkelbraunen Fraktionen wurden zur Trockene eingengt und durch Lösen in CH₂Cl₂/Hexan auf SiO₂ aufrotiert. Das SiO₂ wurde in einer Soxhlet-Apparatur 48 h mit Pentan extrahiert. Einengen der Lösung ergab einen weißen Feststoff (0,620 g, 1,47 mmol, 84,5 % Ausbeute).

¹H-NMR (CDCl₃, 300,1 MHz): δ = 7,20 (d, ³J_{H-H} = 8,4 Hz, 4H, H_{3/4}), 6,88 (d, ³J_{H-H} = 8,4 Hz, 4H, H_{3/4}), 2,42 (m, 4H, H₈), 1,82 (m, 4H, H₉), 0,23 ppm (s, 18H, Si(CH₃)₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 75,5 MHz): $\delta = 143,9$ (s, C_1), 135,1 (s, C_2), 131,4, 128,8 (jeweils s, $\text{C}_{3,4}$), 120,4 (s, C_5), 105,3 (s, C_6), 93,8 (s, C_7), 31,5 (s, C_8), 23,0 (s, C_9), 0,0 ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

Anal. Ber. für: $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{Si}_2$ ($M = 426,74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C: 78,81 %; H: 8,03 %; Gefunden: C: 77,58 %; H: 7,99 %.

6.2.3.6. 1,2-Bis(4-ethynylphenyl)cyclohex-1-en – *Z-Cyclo*



Unter N_2 -Atmosphäre wurden 0,610 g (1,44 mmol) *Z-Cyclo*-TMS in 25 mL THF und 30 mL MeOH zusammen mit 0,163 g (4,40 mmol) NH_4F für 18 h gerührt und anschließend 6 h refluxiert. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel am Vakuum wurde der Rückstand in 30 mL Hexan gelöst, und unter N_2 -Atmosphäre über einer 5 cm SiO_2 -Flash-Säule chromatographiert. Hierbei wurde mit 1,5 L Hexan eluiert. Die Entschützung konnte vervollständigt werden indem der Rückstand in 25 mL THF und 15 mL MeOH gelöst und nach Zugabe von 0,100 g (1,78 mmol) KOH in 6 mL H_2O für 1 h gerührt wurde. Die farblose organische Phase wurde durch Zugabe von 75 mL Et_2O abgetrennt und mit H_2O (2 x 20 mL) gewaschen. Nach dem Einrotieren unter vermindertem Druck wurde *Z-Cyclo* in 80,0 % Ausbeute erhalten (0,321 g, 1,15 mmol). Einkristalle, welche für die röntgenographischen Untersuchungen geeignet waren, wurden erhalten, indem eine Hexanlösung auf -30°C abgekühlt wurde.

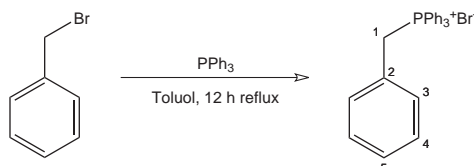
^1H -NMR (CDCl_3 , 300,1 MHz): $\delta = 7,24$ (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,3 \text{ Hz}$, 4H, $H_{3/4}$), 6,92 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,3 \text{ Hz}$, 4H, $H_{3/4}$), 3,02 (s, 2H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2,43 (m, 4H, H_8), 1,83 ppm (m, 4H, H_9).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 75,5 MHz): $\delta = 144,2$ (s, C_1), 135,2 (s, C_2), 131,6, 128,9 (jeweils s, $\text{C}_{3,4}$), 119,4 (s, C_5), 83,7 (s, C_6), 76,9 (s, C_7), 31,6 (s, C_8), 23,0 ppm (s, C_9).

Anal. Ber. für: $C_{22}H_{18}$ ($M = 282,38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C: 93,57 %; H: 6,43 %; *Gefunden*: C: 92,02 %; H: 6,44 %.

6.2.4. Einfach substituierte Diphenylethene

6.2.4.1. Benzyltriphenylphosphonium-bromid

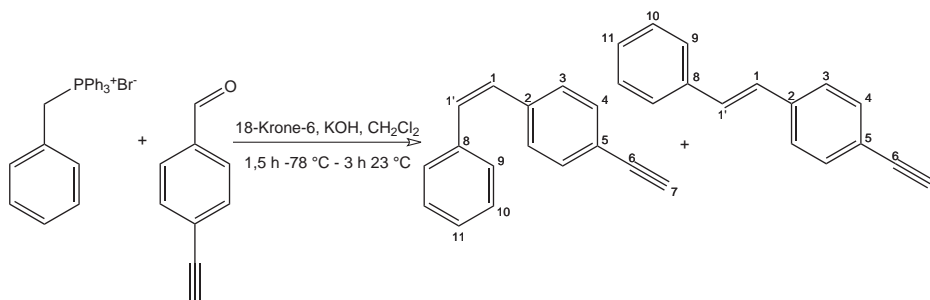


Nach einer ähnlichen Prozedur zur Darstellung von (4-Iodbenzyl)triphenylphosphonium-bromid.⁴¹⁹ Benzylbromid (1,50 mL, 2,16 g, 12,63 mmol) wurden zusammen mit 5,000 g (19,06 mmol) PPh_3 für 12 h in 60 mL trockenem Toluol refluxiert. Die erkaltete Lösung wurde filtriert und der weiße Niederschlag noch zweimal mit wenig Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet (4,30 g, 9,92 mmol, 78,6 % Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$, 300,1 MHz): $\delta = 7,59\text{--}7,80$ (m, 15H, PPh_3), 7,07–7,24 (m, 5H, H_{3-5}), 5,41 ppm (d, $^2J_{H_1-P} = 14,4 \text{ Hz}$, 2H, H_1).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($CDCl_3$, 121,5 MHz): $\delta = 23,8$ ppm (s).

6.2.4.2. (E/Z)-1-Ethynyl-4-styrylbenzol – E-Mono/Z-Mono



Unter einer Inertgasatmosphäre wurden 0,350 g (2,69 mmol) 4-Ethynylbenzaldehyd, 1,515 g (3,50 mmol) Benzyltriphenylphosphonium-bromid und 0,071 g (0,27 mmol) 18-Krone-6 in 40 mL CH_2Cl_2 auf -78°C gekühlt und mit 0,392 g (6,99 mmol) frisch gepulvertem KOH versetzt. Nach 1,5 h bei -78°C wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 3 h gerührt. Durch Zugabe von 10 mL gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung wurde die Reaktion gestoppt. Die organische Phase wurde über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert

und zur Trockene eingedampft. Die beiden Isomere wurden durch Chromatographie über SiO₂ mit Petrolether 40/60 als Laufmittel getrennt. Es wurden 0,143 g (0,70 mmol, 26,0 %) (*E*)-1-Ethynyl-4-styrylbenzol in Form weißer kristalliner Plättchen und 0,340 g (1,66 mmol, 61,9 %) ***E-Mono*** als farblose Flüssigkeit erhalten.

cis Isomer

¹H-NMR (CDCl₃, 300,1 MHz): δ = 7,39 (dm, ³J_{H-H} = 8,2 Hz, 2H, H_{3/4}), 7,23-7,29 (m, 7H, H_{3/4, 9, 10, 11}), 6,68 (d, ³J_{H₁-H_{1'}} = 12,2 Hz, 1H, H_{1, 1'}), 6,59 (d, ³J_{H₁-H_{1'}} = 12,2 Hz, 1H, H_{1, 1'}), 3,11 ppm (s, 2H, C≡CH).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 75,5 MHz): δ = 137,8, 136,8 (jeweils s, C_{2, 8}), 131,9 (s, C₄), 131,2, 129,3 (jeweils s, C_{1, 1'}), 128,8 (s, C_{3, 9}), 128,3 (s, C₁₀), 127,3 (s, C₁₁), 120,6 (s, C₅), 83,7 (s, C₆), 77,5 ppm (s, C₇).

trans Isomer

¹H-NMR (CDCl₃, 300,1 MHz): δ = 7,52 (dm, ³J_{H₉-H₁₀} = 7,1 Hz, 2H, H₉), 7,48 (s, 4H, H_{3,4}), 7,37 (vt, ³J_{H₁₀-H_{9, 11}} = 7,4 Hz, 2H, H₁₀), 7,24 (tt, ³J_{H₁₁-H₁₀} = 7,3 Hz, ⁴J_{H₁₁-H₉} = 1,7 Hz, 1H, H₁₁), 7,15 (d, ³J_{H₁-H_{1'}} = 16,4 Hz, 1H, H_{1,1'}), 7,07 (d, ³J_{H₁-H_{1'}} = 16,4 Hz, 1H, H_{1, 1'}), 3,14 ppm (s, 1H, C≡CH).

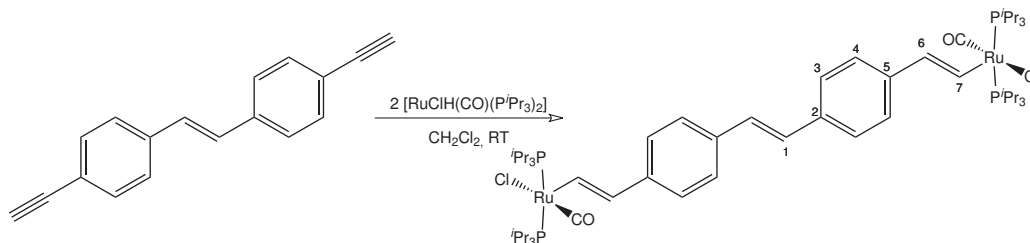
lit ¹⁴³ ¹H-NMR (CDCl₃, 400,0 MHz): δ = 7,6-7,4 (m, 6H, H_{10, 3, 4}), 7,39 (tt, J_{H-H} = 7,4 Hz, J_{H-H} = 1,2 Hz, 2H, H₉), 7,29 (tt, J_{H-H} = 7,4 Hz, J_{H-H} = 1,2 Hz, 1H, H₁₁), 7,15 (d, J_{H-H} = 16,0 Hz, 1H, H_{1,1'}), 7,09 (d, J_{H-H} = 16,0 Hz, 1H, H_{1, 1'}), 3,15 ppm (s, 1H, C≡CH).

Anal. Ber. für: C₁₆H₁₂ (M = 204,27 g·mol⁻¹): C: 94,08 %; H: 5,92 %; Gefunden: C: 93,85 %; H: 5,96 %.

6.2.5. Rutheniumvinyl-substituierte Diphenylethene

Alle Reaktionen und Aufarbeitungen wurden mit Standard-Schlenk-Techniken unter Sauerstoffausschluss in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

6.2.5.1. [{RuCl(CO)(P^{*i*}Pr₃)₂]₂(μ₂-(*E*)-1,2-(CH=CH-C₆H₄)₂(CH=CH))] – *KS-E*



Zu einer Lösung von 0,214 g (0,441 mmol) $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ in 10 mL CH_2Cl_2 wurden langsam und mithilfe einer Spritze 0,051 g (0,225 mmol) (*E*)-1,2-Bis(4-ethinylphenyl)ethen in 20 mL CH_2Cl_2 zugetropft. Die resultierende dunkelrote Lösung wurde für weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf ca. 20 mL eingengt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Erwärmen im Wasserbad gelöst. Nach Abkühlen auf -20°C wurden 10 mL MeOH zugegeben und auf Raumtemperatur aufgewärmt. Die Mutterlauge wurde abdekantiert, die Kristalle mit MeOH (2 x 5 mL) gewaschen und am Vakuum zu rostroten Nadeln getrocknet (0,210 g, 0,175 mmol, 79,3 % Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400,1 MHz, 308 K): δ = 8,69 (dt, $^3J_{\text{H}_7-\text{H}_6}$ = 13,4 Hz, $^3J_{\text{H}_7-\text{P}}$ = 1,1 Hz, 2H, H_7), 7,31 (d, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_4}$ = 8,3 Hz, 4H, H_3), 7,01 (d, $^3J_{\text{H}_4-\text{H}_3}$ = 8,3 Hz, 4H, H_4), 6,93 (s, 2H, H_1), 6,02 (dt, $^3J_{\text{H}_6-\text{H}_7}$ = 13,4 Hz, $^4J_{\text{H}_6-\text{P}}$ = 2,1 Hz, 2H, H_6), 2,69-2,82 (m, 12H, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 1,31 (dd, $^3J_{\text{H}-\text{P}}$ = 13,2 Hz, $^3J_{\text{H}-\text{H}}$ = 7,0 Hz, 36H, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 1,28 ppm (dd, $^3J_{\text{H}-\text{P}}$ = 13,0 Hz, $^3J_{\text{H}-\text{H}}$ = 7,1 Hz, 36H, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$).

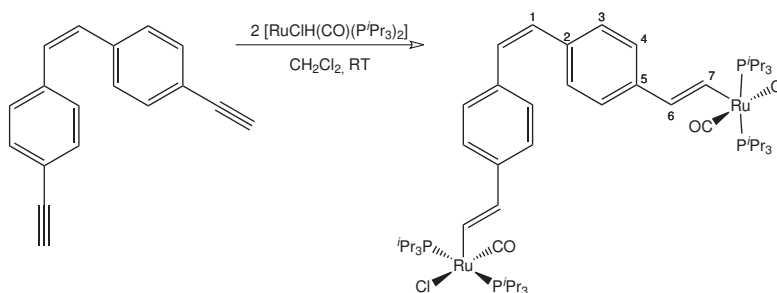
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100,6 MHz, 308 K): δ = 203,4 (t, $^2J_{\text{C}-\text{P}}$ = 13,1 Hz, CO), 152,6 (t, $^2J_{\text{C}_7-\text{P}}$ = 11,0 Hz, C_7), 138,2 (t, $^4J_{\text{C}_5-\text{P}}$ = 2,0 Hz, C_5), 134,6 (t, $^3J_{\text{C}_6-\text{P}}$ = 3,4 Hz, C_6), 133,8 (s, C_2), 126,8 (s, C_3), 127,1 (s, C_1), 124,5 (s, C_4), 25,0 (vt, $^1J_{\text{C}-\text{P}}$ = 9,8 Hz, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 20,2 (s, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 19,9 ppm (s, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 121,5 MHz): δ = 38,7 ppm (s).

IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 1906 (ν_{CO}), 1600, 1540, 1569, 1509, ($\nu_{\text{C}=\text{C}, \text{vinyl}}$).

Anal. Ber. für: $\text{C}_{56}\text{H}_{98}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{Ru}_2$ ($M = 1200,32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C: 56,04 %; H: 8,23 %; *Gefunden*: C: 55,58 %; H: 8,02 %.

6.2.5.2. $[\{\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\}_2(\mu_2-(Z)\text{-1,2-(CH=CH-C}_6\text{H}_4)_2(\text{CH=CH}))] - K\text{S-Z}$



Zu einer Mischung aus 0,064 g (0,278 mmol) (*Z*)-1,2-Bis(4-ethinylphenyl)ethen und 0,265 g (0,545 mmol) $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ in einem Schlenkrohr wurden unter Rühren 10 mL CH_2Cl_2 gegeben. Die weinrote Lösung wurde für 1,5 h gerührt, am Vakuum auf ca. 1 mL eingengt und mit 35 mL MeOH überschichtet. Nach dem sich die Phasen

vermischt hatten wurde von den weinroten Kristallen, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, abdekantiert und zweimal mit 5 mL MeOH gewaschen. Nach dem Trocknen am Vakuum wurden 0,288 g (0,240 mmol, 88,0 % Ausbeute) des reinen Komplexes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400,1 MHz): δ = 8,61 (dt, $^3J_{\text{H}_7-\text{H}_6}$ = 13,4 Hz, $^3J_{\text{H}_7-\text{P}}$ = 1,0 Hz, 2H, H_7), 7,13 (d, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_4}$ = 8,3 Hz, 4H, H_3), 6,89 (d, $^3J_{\text{H}_4-\text{H}_3}$ = 8,3 Hz, 4H, H_4), 6,37 (s, 2H, H_1), 5,97 (dt, $^3J_{\text{H}_6-\text{H}_7}$ = 13,4 Hz, $^4J_{\text{H}_6-\text{P}}$ = 2,0 Hz, 2H, H_6), 2,68–2,81 (m, 12H, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 1,30 (dd, $^3J_{\text{H}-\text{P}}$ = 13,4 Hz, $^3J_{\text{H}-\text{H}}$ = 7,1 Hz, 36H, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 1,27 ppm (dd, $^3J_{\text{H}-\text{P}}$ = 13,2 Hz, $^3J_{\text{H}-\text{H}}$ = 7,2 Hz, 36H, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$).

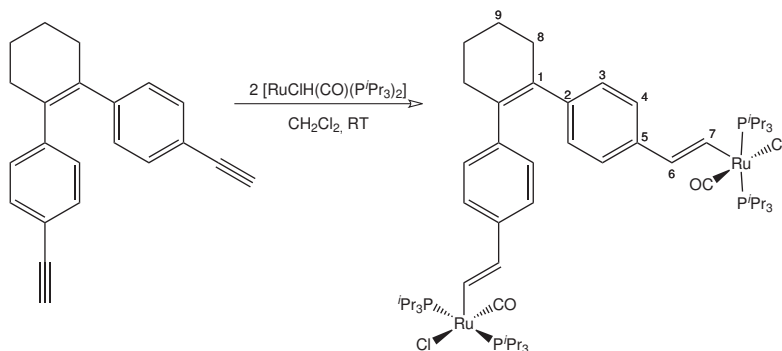
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100,6 MHz): δ = 203,3 (t, $^2J_{\text{C}-\text{P}}$ = 13,2 Hz, CO), 152,1 (t, $^2J_{\text{C}_7-\text{P}}$ = 10,8 Hz, C_7), 137,9 (t, $^4J_{\text{C}_5-\text{P}}$ = 2,0 Hz, C_5), 134,5 (t, $^3J_{\text{C}_6-\text{P}}$ = 3,3 Hz, C_6), 133,5 (s, C_2), 129,3 (s, C_3), 129,1 (s, C_1), 123,9 (s, C_4), 24,9 (vt, $^1J_{\text{C}-\text{P}}$ = 9,9 Hz, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 20,1 (s, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 19,9 ppm (s, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 121,5 MHz): δ = 38,7 ppm (s).

IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 1903 (ν_{CO}), 1592, 1562, 1536, 1506, ($\nu_{\text{C}=\text{C}, \text{vinyl}}$).

Anal. Ber. für: $\text{C}_{56}\text{H}_{98}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{Ru}_2$ ($M = 1200,32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C: 56,04 %; H: 8,23 %; *Gefunden*: C: 55,00 %; H: 7,95 %.

6.2.5.3. $[\{\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\}_2(\mu_2\text{-1,2-(CH=CH-C}_6\text{H}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_8))]$ – *KS-cyclo*



Eine Lösung von 0,041 g (0,147 mmol) 1,2-Bis(4-ethynylphenyl)cyclohex-1-en in 30 mL CH_2Cl_2 wurde mit einer Teflonkanüle über 3 h zu einer Lösung aus 0,136 g (0,279 mmol) $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ in 5 mL CH_2Cl_2 getropft. Die Lösung wurde am Vakuum auf ca. 1 mL eingengt und mit 30 mL MeOH überschichtet. Ein Teil der entstandenen Kristalle wurde für die Röntgenstrukturanalyse entnommen, der Rest wurde von der Mutterlauge abdekantiert und mit MeOH (2 x 5 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen am Vakuum

wurden dunkelrote Nadeln des Komplexes in 82,7 % Ausbeute (0,145 g, 0,116 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400,1 MHz): δ = 8,40 (dt, $^3J_{\text{H}_7-\text{H}_6}$ = 13,4 Hz, $^3J_{\text{H}_7-\text{P}}$ = 1,1 Hz, 2H, H_7), 6,82 (d, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_4}$ = 8,3 Hz, 4H, H_3), 6,76 (d, $^3J_{\text{H}_4-\text{H}_3}$ = 8,3 Hz, 4H, H_4), 5,89 (dt, $^3J_{\text{H}_6-\text{H}_7}$ = 13,4 Hz, $^4J_{\text{H}_6-\text{P}}$ = 2,2 Hz, 2H, H_6), 2,38 (m, 4H, H_8), 2,67-2,79 (m, 12H, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 1,78 (m, 4H, H_9), 1,29 (dd, $^3J_{\text{H}-\text{P}}$ = 13,3 Hz, $^3J_{\text{H}-\text{H}}$ = 7,1 Hz, 36H, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 1,26 ppm (dd, $^3J_{\text{H}-\text{P}}$ = 13,1 Hz, $^3J_{\text{H}-\text{H}}$ = 7,2 Hz, 36H, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$).

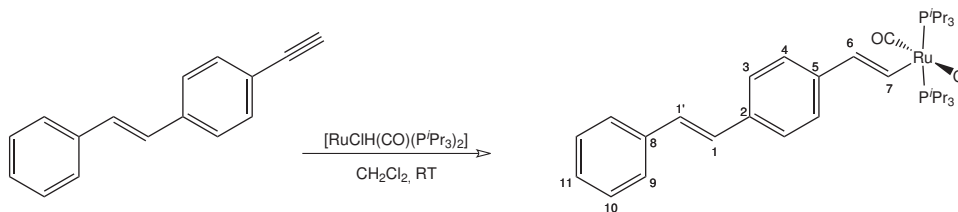
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100,6 MHz): δ = 203,4 (t, $^2J_{\text{C}-\text{P}}$ = 13,2 Hz, CO), 149,9 (t, $^2J_{\text{C}_7-\text{P}}$ = 10,9 Hz, C_7), 140,1 (s, C_2), 136,8 (t, $^4J_{\text{C}_5-\text{P}}$ = 2,1 Hz, C_5), 134,6 (t, $^3J_{\text{C}_6-\text{P}}$ = 3,5 Hz, C_6), 129,3 (s, C_3), 124,3 (s, C_1), 123,6 (s, C_4), 32,6 (s, C_8), 24,8 (vt, $^1J_{\text{C}-\text{P}}$ = 9,8 Hz, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 23,8 (s, C_9), 20,1 (s, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 19,9 ppm (s, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 121,5 MHz): δ = 38,5 ppm (s).

IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 1906 (ν_{CO}), 1599, 1568, 1535, 1504, ($\nu_{\text{C}=\text{C}, \text{vinyl}}$).

Anal. Ber. für: $\text{C}_{60}\text{H}_{104}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{Ru}_2$ (M = 1254,41 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C: 57,45 %; H: 8,36 %; *Gefunden*: C: 57,33 %; H: 8,13 %.

6.2.5.4. $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2((E)\text{-(CH=CH-C}_6\text{H}_4\text{)-CH=CH-C}_6\text{H}_5)]$ – *KS-mono*



Zu einer Mischung aus 0,040 g (0,196 mmol) (*E*)-1-Ethynyl-4-styrylbenzol und 0,095 g (0,195 mmol) $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ wurden unter Rühren 20 mL CH_2Cl_2 gegeben. Die dunkelrote Lösung wurde für 1 h gerührt, auf ca. 1 mL eingengt und mit 35 mL MeOH überschichtet. Ein Teil der Kristalle wurde für die Kristallstrukturanalyse entnommen. Die restlichen Kristalle wurden nach dem Abheben der Mutterlauge mithilfe einer Spritze mit MeOH (2 x 5 mL) gewaschen und am Vakuum zu rubinroten Prismen getrocknet (0,142 g, 0,179 mmol, 92,0 % Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400,1 MHz): δ = 8,75 (dt, $^3J_{\text{H}_7-\text{H}_6}$ = 13,4 Hz, $^3J_{\text{H}_7-\text{P}}$ = 1,0 Hz, 1H, H_7), 7,50 (d, $^3J_{\text{H}_9-\text{H}_{10}}$ = 7,3 Hz, 2H, H_9), 7,37 (tt, $^3J_{\text{H}_{11}-\text{H}_{10}}$ = 7,4 Hz, $^4J_{\text{H}_{11}-\text{H}_9}$ = 1,20 Hz, 1H, H_{11}), 7,34 (vt, $^3J_{\text{H}_{10}-\text{H}_{9/11}}$ = 7,6 Hz, 2H, H_{10}), 7,36 (d, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_4}$ = 8,3 Hz, 2H, H_3), 7,04 (d, $^3J_{\text{H}_4-\text{H}_3}$ = 8,3 Hz, 2H, H_4), 7,07 (d, $^3J_{\text{H}_1-\text{H}_{1'}}$ = 16,3 Hz, 1H, $H_{1'}$), 7,01

(d, $^3J_{H_1-H_1'} = 16,3$ Hz, 1H, H_1), 6,04 (dt, $^3J_{H_6-H_7} = 13,4$ Hz, $^4J_{H_6-P} = 2,1$ Hz, 1H, H_6), 2,72-2,80 (m, 6H, P(CH(CH₃)₂)₃), 1,32 (dd, $^3J_{H-P} = 13,5$ Hz, $^3J_{H-H} = 7,1$ Hz, 18H, P(CH(CH₃)₂)₃), 1,28 ppm (dd, $^3J_{H-P} = 13,2$ Hz, $^3J_{H-H} = 7,1$ Hz, 18H, P(CH(CH₃)₂)₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₂Cl₂, 151,0 MHz): $\delta = 203,3$ (t, $^2J_{C-P} = 13,1$ Hz, CO), 153,2 (t, $^2J_{C_7-P} = 10,8$ Hz, C₇), 138,2 (s, C₈), 138,5 (t, $^4J_{C_5-P} = 2,0$ Hz, C₅), 134,3 (t, $^3J_{C_6-P} = 3,5$ Hz, C₆), 133,1 (s, C₂), 129,0 (s, C_{1'}), 129,0 (s, C₁₀), 127,5 (s, C₁₁), 127,0 (s, C₃), 126,7 (s, C₁), 126,6 (s, C₉), 124,5 (s, C₄), 24,9 (vt, $^1J_{C-P} = 9,9$ Hz, P(CH(CH₃)₂)₃), 20,1 (s, P(CH(CH₃)₂)₃), 19,8 ppm (s, P(CH(CH₃)₂)₃).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₂Cl₂, 121,5 MHz): $\delta = 39,17$ ppm (s).

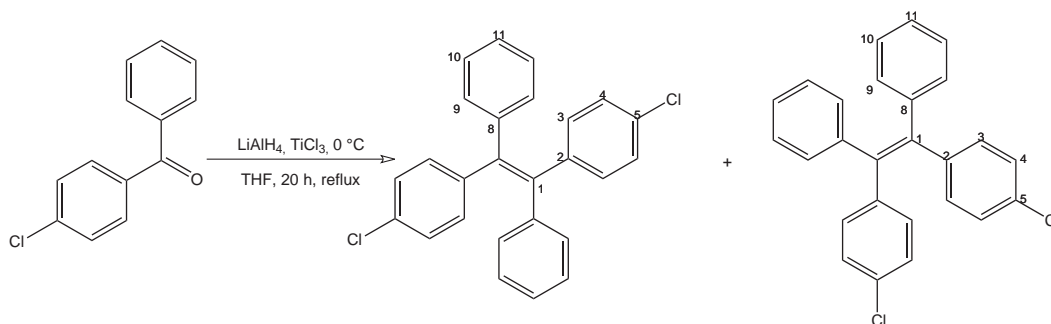
IR ($\tilde{\nu}$ in cm⁻¹): 1904 (ν_{CO}), 1599, 1567, 1537, 1503, ($\nu_{C=C, \text{vinyl}}$).

Anal. Ber. für: C₃₅H₅₅ClOP₂Ru (M = 792,41 g·mol⁻¹): C: 60,90 %; H: 7,98 %; Gefunden: C: 60,19 %; H: 7,98 %.

6.3. Synthese der Tetraphenylethene

6.3.1. (E)-disubstituierte Tetraphenylethene

6.3.1.1. (E/Z)-1,2-Bis(4-chlorphenyl)-1,2-diphenylethen – TPE-E/Z-Cl



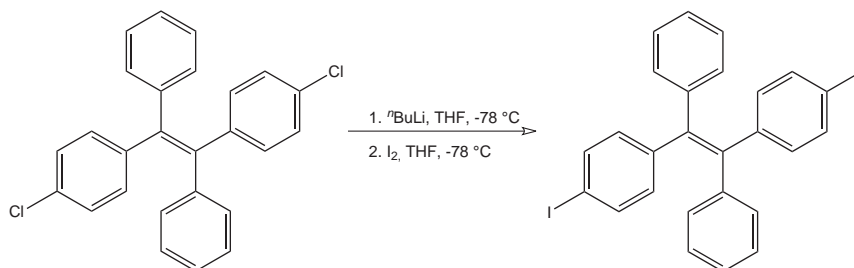
Die Reaktion wurde analog zur einer Darstellung von (E/Z)-1,2-Bis(4-bromphenyl)-1,2-diphenylethen bei Daik *et al.*³⁸⁸ durchgeführt. Unter einer Schutzgasatmosphäre wurden bei 0 °C 1,333 g (35,13 mmol) LiAlH₄ portionsweise zu einer Suspension von 10,851 g (35,22 mmol) TiCl₃ in 14 mL trockenem THF gegeben. Die Mischung wurde für 1 h refluxiert und dann bei Raumtemperatur mit 7,631 g (35,22 mmol) 4-Chlorbenzophenon versetzt und für 20 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 100 mL HCl_{aq} (2,0 M) zugegeben. Die organische Phase wurde mit CHCl₃ (3 x 50 mL) extrahiert und die kombinierten organischen Fraktionen zweimal mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Nach dem Einengen

der roten Lösung am Rotationsverdampfer wurden durch Zugabe von MeOH gelbe Kristalle erhalten (5,036 g, 12,55 mmol, 71,3 % Ausbeute). Durch Umkristallisation aus einer 7/1-Mischung EtOH/Toluol konnte eine unvollständige Trennung der Isomere erreicht werden.

Isomer1: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300,1 MHz): δ = 7,10-7,16 (m, 6H, $H_{10,11}$), 6,98-7,01 (m, 4H, H_9), 7,06 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 8,6 Hz, 4H, $H_{3/4}$), 6,93 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 8,6 Hz, 4H, $H_{3/4}$).

Isomer2: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300,1 MHz): δ = 7,11-7,09 (m, 10H, $H_{10,11,3/4}$), 6,97-7,01 (m, 4H, H_9), 6,95 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 8,6 Hz, 4H, $H_{3/4}$).

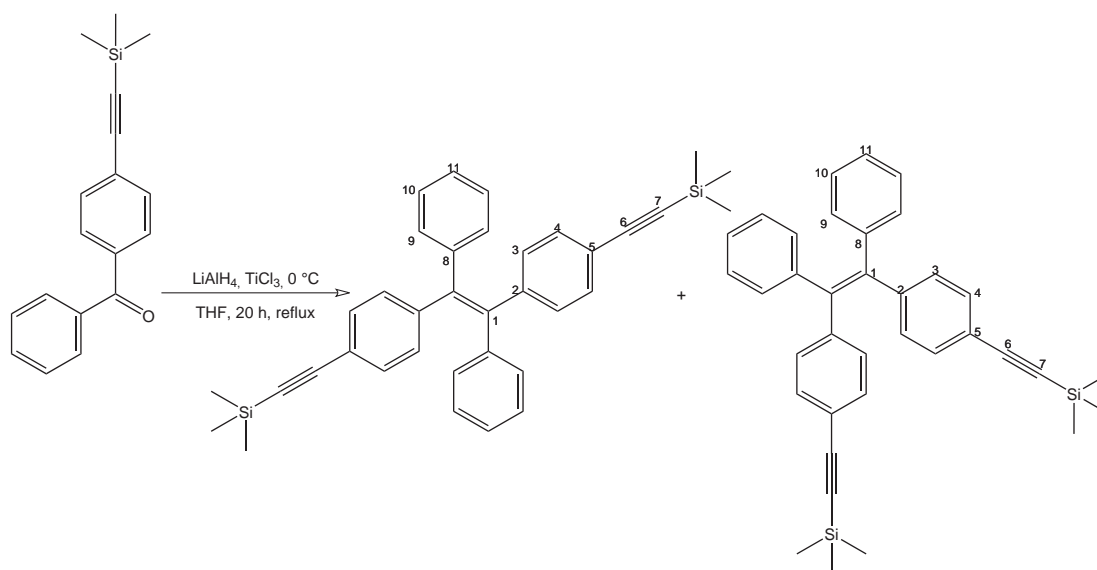
6.3.1.2. (*E/Z*)-1,2-Bis(4-iodphenyl)-1,2-diphenylethen – *TPE-E/Z-I*



Eine Lösung von 5,036 g (12,55 mmol) *TPE-E/Z-Cl* in 60 mL trockenem THF wurde unter einer Stickstoffatmosphäre bei 0°C langsam mit 18,88 mL (30,20 mmol) einer 1,6 M $n\text{-BuLi}$ -Lösung versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min auf 45°C aufgewärmt und dann auf -78°C gekühlt. Eine Lösung von 11,921 g (46,97 mmol) I_2 in 60 mL THF wurden über einen Tropftrichter langsam zugegeben. Das Kältebad wurde entfernt, die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 17,202 g (69,31 mmol) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 100 mL H_2O versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase mit gesättigter Kochsalzlösung (2 x 100 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Das resultierende Öl enthielt nach NMR-spektroskopischer Untersuchung ausschließlich Edukt.

6.3.1.3. (*E/Z*)-1,2-Bis(4-((Trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)-1,2-diphenylethen – *TPE-E/Z-TMS*

Zu einer Suspension aus 1,064 g (17,27 mmol) Zink-Pulver in 16 mL THF wurden bei -10°C langsam 0,88 mL (1,526 g, 8,04 mmol) TiCl_4 zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde für 1 h am Rückfluss gekocht. 0,804 g (2,89 mmol) 4-

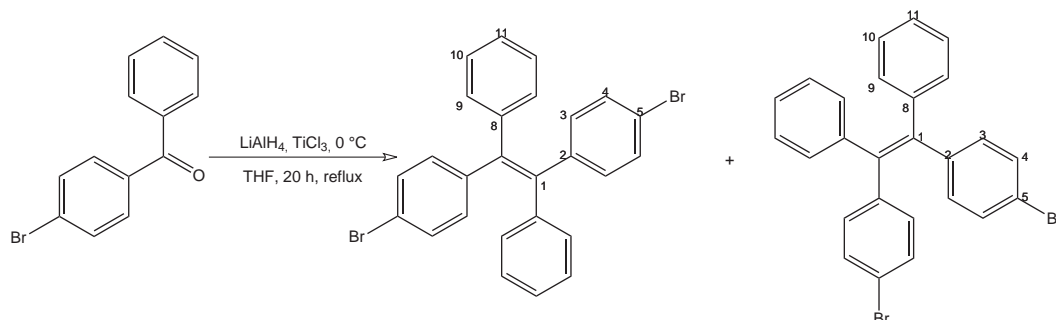


(Trimethylsilylethynyl)benzophenon (dargestellt wie bei Thorand beschrieben¹⁴⁶ in 57,1 % Ausbeute) in 15 mL THF wurden über 1 h zugetropft während die Reaktionsmischung am Rückfluss erhitzt wurde. Nach 5 h wurden 20 mL gesättigte wässrige NaHCO₃-Lösung zur erkalteten Mischung gegeben und im Scheidetrichter mit Ethylacetat (3 x 50 mL) extrahiert. Die kombinierten organischen Extrakte wurden mit gesättigter Kochsalzlösung (2 x 50 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Die gelbe Lösung wurde am Rotationsverdampfer zu gelben Kristallen von (*E/Z*)-1,2-Bis(4-(trimethylsilylethynyl)phenyl)-1,2-diphenylethen eingeengt (0,879 g, 1,67 mmol, 115,9 % Ausbeute). Das Isomerengemisch konnte durch Umkristallisation nicht weiter getrennt werden.

¹H-NMR (CDCl₃, 300,0 MHz): δ = 7,21 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 8,4 Hz, 4H, $H_{3/4}$), 7,19 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 8,4 Hz, 4H, $H_{3/4}$), 7,07-7,12 (m, 12H, $H_{10,11}$), 6,96-7,00 (m, 8H, H_9), 6,94 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 8,4 Hz, 4H, $H_{3/4}$), 6,93 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 8,4 Hz, 4H, $H_{3/4}$), 0,23 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 0,21 ppm (s, 18H, Si(CH₃)₃).

6.3.1.4. (*E/Z*)-1,2-Bis(4-bromphenyl)-1,2-diphenylethen – TPE-*E/Z*-Br

Die Darstellung wurde wie von Daik *et al.* beschrieben durchgeführt.³⁸⁸ Unter Sauerstoffausschluss wurden portionsweise 1,121 g (29,52 mmol) LiAlH₄ zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension aus 9,212 g (59,14 mmol) TiCl₃ in 115 mL trockenem THF gegeben. Die Mischung wurde 1 h zum Rückfluss erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 7,730 g



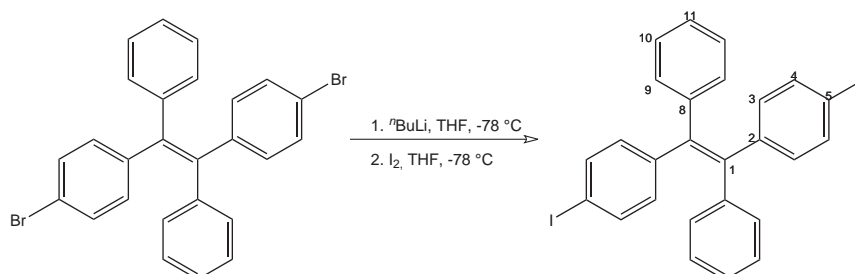
(29,60 mmol) 4-Brombenzophenon versetzt. Nach 20 h Rückfluss wurden zur erkalteten Reaktionsmischung nacheinander 70 mL (140,00 mmol) 2 M HCl und 100 mL CHCl_3 zugegeben. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde noch zweimal mit 100 mL CHCl_3 extrahiert und die kombinierten organischen Phasen mit H_2O (3 x 50 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 und Filtration wurde die gelbe Lösung am Rotationsverdampfer zur Trockene eingeeengt. Es wurde ein Isomerengemisch von (*E/Z*)-1,2-Bis(4-bromphenyl)-1,2-diphenylethen erhalten (3,541 g, 7,22 mmol, 48,8 %) aus welchem nach sechs Umkristallisationen aus einer Mischung von EtOH und Toluol (3:2, v/v) 0,444 g (0,91 mmol, 6,1 %) reines *trans*-Isomer **TPE-E-Br** in Form weißer Kristalle erhalten wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300,0 MHz): δ = 7,22 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,6$ Hz, 4H, $H_{3/4}$), 7,12-7,16 (m, 6H, $H_{10,11}$), 6,98-7,03 (m, 4H, H_9), 6,87 ppm (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,6$ Hz, 4H, $H_{3/4}$).

Alle Fraktionen der Umkristallisationen (zur Gewinnung des *trans*-Isomers), die *cis*-Isomer enthielten, wurden kombiniert. Aus ihnen konnte durch Umkristallisation aus EtOH und Toluol (3 : 2, v/v) 0,109 g (0,22 mmol) reines **TPE-Z-Br** erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300,1 MHz): δ = 7,27 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz, 4H, $H_{3/4}$), 7,10-7,14 (m, 6H, $H_{10,11}$), 6,98-7,01 (m, 4H, H_9), 6,90 ppm (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz, 4H, $H_{3/4}$).

6.3.1.5. (*E*)-1,2-Bis(4-iodphenyl)-1,2-diphenylethen – **TPE-E-I**



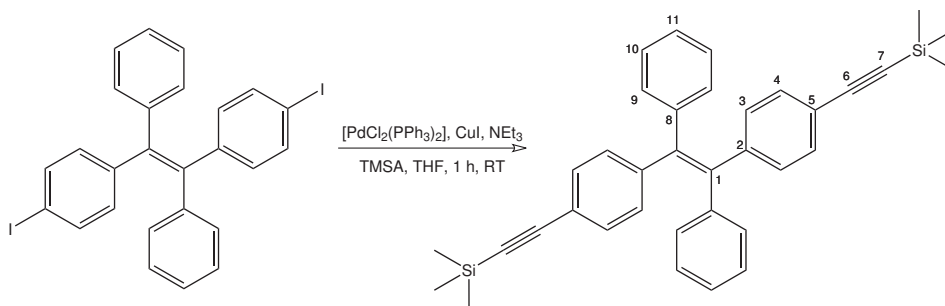
Unter einer Schutzgasatmosphäre wurden 0,444 g (0,91 mmol) **TPE-E-Br** in 25 mL trockenem THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Eine 1,6 M Lösung von $n\text{BuLi}$ in Hexan (1,36 mL, 2,18 mmol) wurde langsam zugetropft. Die gelbgrüne Lösung wurde für 15 min bei -78°C gerührt. Eine Lösung von 0,860 g (3,39 mmol) I_2 in 15 mL THF wurde über 5 min bei -78°C zugegeben. Die dunkelbraune Mischung wurde auf Raumtemperatur aufgewärmt und mit 1,241 g (5,00 mmol) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 10 mL H_2O versetzt. Durch Zugabe von 30 mL Et_2O und 20 mL gesättigter Kochsalzlösung wurden die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde mit gesättigter Kochsalzlösung (2 x 20 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Der Feststoff wurde in wenig CH_2Cl_2 gelöst und mit MeOH überschichtet. Nach Abdekantieren und Trocknen am Vakuum wurden farblose Kristalle von **TPE-E-I** erhalten 0,396 g (0,68 mmol, 74,9 % Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300,0 MHz): $\delta = 7,42$ (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz, 4H, $H_{3/4}$), 7,11-7,15 (m, 6H, $H_{10,11}$), 6,98-7,02 (m, 4H, H_9), 6,74 ppm (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz, 4H, $H_{3/4}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 75,5 MHz): $\delta = 143,0$, 142,7, 140,3 (jeweils s, $C_{1,2,8}$), 136,8 (s, C_4), 133,1, 131,2 (jeweils s, $C_{3,9}$), 128,0 (s, C_{10}), 128,0 (s, C_{11}), 92,4 ppm (s, C_5).

Anal. Ber. für: $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{I}_2$ ($M = 584,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C: 53,45 %; H: 3,11 %; Gefunden: C: 53,74 %; H: 3,26 %.

6.3.1.6. (*E*)-1,2-Bis(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)-1,2-diphenylethen – **TPE-E-TMS**



Die Darstellung wurde an die Methode B von Thorand *et al*¹⁴⁶ angelehnt. Eine Mischung von 0,388 g (0,66 mmol) **TPE-E-I**, 0,047 g (0,07 mmol) $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, 0,009 g (0,03 mmol) PPh_3 , 0,37 mL (0,27 g, 2,65 mmol) NEt_3 und 0,28 mL (0,20 g, 1,99 mmol) TMSA in 5 mL THF wurde für 20 min bei Raumtemperatur unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre gerührt. Zu der orangenen Suspension wurden 0,031 g (0,16 mmol) CuI gegeben. Die resultierende dunkelorange Lösung wurde für 68 h bei Raumtemperatur

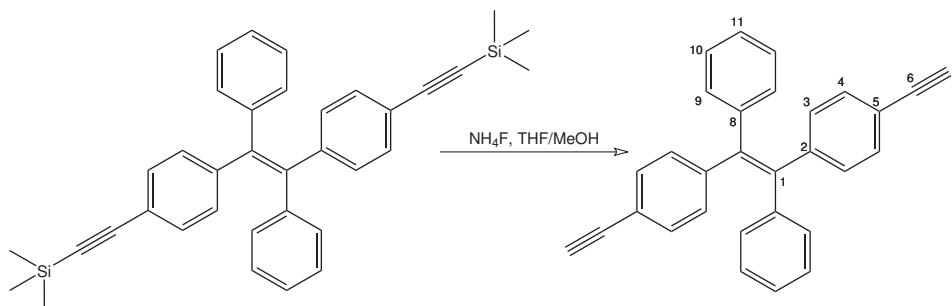
gerührt, bis Palladiumschwarz zu beobachten war. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel am Vakuum wurde mit Et₂O extrahiert bis die Extrakte farblos waren, über Celite filtriert und zur Trockene eingengt. Nach Zugabe von SiO₂ wurde mit Hexan und CH₂Cl₂ mehrfach bis zur Trockene eingengt, und das Substanz/SiO₂-Gemisch mit Pentan unter Sauerstoffausschluss in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum wurde **TPE-E-TMS** als weißer Feststoff in 93,2 % Ausbeute erhalten (0,325 g, 0,62 mmol).

¹H-NMR (CDCl₃, 400,1 MHz): δ = 7,20 (d, ³J_{H-H} = 8,4 Hz, 4H, H_{3/4}), 7,09-7,13 (m, 6H, H_{10,11}), 6,96-7,01 (m, 4H, H₉), 6,94 (d, ³J_{H-H} = 8,4 Hz, 4H, H_{3/4}), 0,22 ppm (s, 18H, Si(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 75,5 MHz): δ = 143,9, 142,9, 140,9 (jeweils s, C_{1,2,8}), 131,3, 131,3, 131,2 (jeweils s, C_{4,3,9}), 127,9 (s, C₁₀), 127,9 (s, C₁₁), 121,0 (s, C₅), 105,1 (s, C₆), 94,4 (s, C₇), -0,1 ppm (s, Si(CH₃)₃).

Anal. Ber. für: C₃₆H₃₆Si₂ (M = 524,84 g·mol⁻¹): C: 82,38 %; H: 6,91 %; Gefunden: C: 80,87 %; H: 6,87 %.

6.3.1.7. (E)-1,2-Bis(4-ethinylphenyl)-1,2-diphenylethen – TPE-E



Unter einer trockenen Inertgasatmosphäre wurden 0,320 g (0,61 mmol) **TPE-E-TMS** und 0,090 g (2,44 mmol) NH₄F in 25 mL THF und 18 mL MeOH für 24 h bei Raumtemperatur und 24 h unter Rückflussbedingungen gerührt. Die Lösung wurde am Vakuum zur Trockene eingengt und mit Et₂O (3 x 50 mL) extrahiert. Die Fraktionen wurden mit (3 x 15 mL) H₂O (3 x 15 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und mithilfe von Pentan und CH₂Cl₂ auf Kieselgel aufrotiert. Das SiO₂ wurde mit Pentan in einer Soxhlet-Apparatur unter N₂-Atmosphäre für 48 h extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels mithilfe eines Rotationsverdampfers wurde **TPE-E** als gelbes mikrokristallines Pulver in 93,3 % Ausbeute (0,217 g, 0,57 mmol) erhalten.

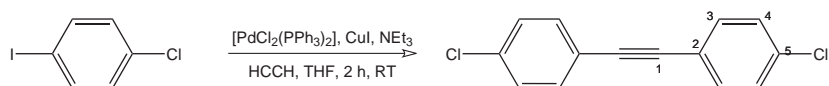
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400,1 MHz): $\delta = 7,23$ (d, $^3J_{\text{H}_4-\text{H}_3} = 8,5$ Hz, 4H, H_4), 7,11-7,14 (m, 6H, $\text{H}_{10,11}$), 6,99-7,01 (m, 4H, H_9), 6,97 (d, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_4} = 8,5$ Hz, 4H, H_3), 3,04 ppm (s, 2H, $\text{C}\equiv\text{CH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 150,9 MHz): $\delta = 144,2$ (s, C_2), 142,9 (s, C_8), 140,9 (s, C_1), 131,5 (s, C_4), 131,3 (s, C_9), 131,2 (s, C_3), 127,9 (s, C_{10}), 126,9 (s, C_{11}), 120,1 (s, C_5), 83,7 (s, C_6), 77,3 ppm (s, C_7).

Anal. Ber. für: $\text{C}_{30}\text{H}_{20}$ ($M = 380,48 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C: 94,70 %; H: 5,30 %; *Gefunden*: C: 92,92 %; H: 4,61 %.

6.3.2. (*Z*)-disubstituierte Tetraphenylethene

6.3.2.1. 1,2-Bis(4-chlorphenyl)ethin

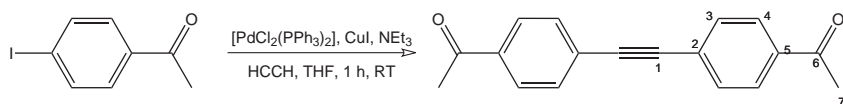


In eine Suspension von 7,082 g (29,70 mmol) 1-Chlor-4-iodbenzol, 0,417 g (0,59 mmol) $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, 0,226 g (1,19 mmol) CuI und 6,00 mL (4,38 g, 43,28 mmol) NEt_3 in 100 mL trockenem THF wurde unter einer Stickstoffatmosphäre langsam und unter Rühren Acetylen eingeleitet, bis das Erscheinen von Palladiumschwarz die Vollständigkeit der Reaktion anzeigte (2 h). Die Mischung wurde im Vakuum zur Trockene eingengt und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Anschließend wurden die Extrakte mit H_2O (3 x 30 mL) gewaschen. Trocknen über MgSO_4 , Filtration und Einengen am Rotationsverdampfer ergab einen schwarzen Feststoff, der bei $1\cdot 10^{-3}$ mbar und 100°C resublimiert wurde. 1,2-Bis(4-chlorphenyl)ethin wurde als weißer kristalliner Feststoff in 32,7 % Ausbeute (1,200 g, 4,86 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300,1 MHz): $\delta = 7,45$ (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,4$ Hz, 4H, $\text{H}_{3/4}$), 7,33 ppm (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,4$ Hz, 4H, $\text{H}_{3/4}$).

lit⁴²² $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250,0 MHz): $\delta = 7,31$ -7,41 (m, 4H, $\text{H}_{3/4}$), 7,43-7,54 ppm (m, 4H, $\text{H}_{3/4}$).

6.3.2.2. 1,2-Bis(4-acetylphenyl)ethin

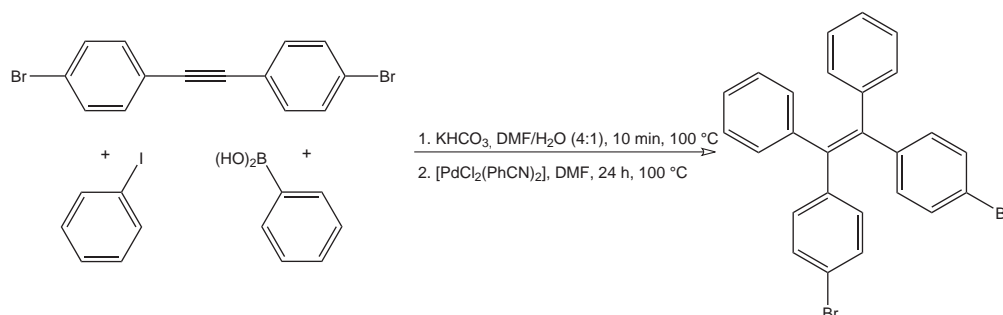


In einer N₂-Atmosphäre wurden 4-Iodacetophenon (6,089 g, 24,75 mmol), [PdCl₂(PPh₃)₂] (0,347 g, 0,49 mmol) und CuI (0,189 g, 0,99 mmol) in 5,00 mL (3,65 g, 36,07 mmol) NEt₃ und 50 mL THF gelöst. Durch eine Spritzennadel wurde für 30 min langsam Acetylen unter Rühren eingeleitet. Nach 15 min Rühren wurde weitere 15 min Acetylen in die Lösung eingeleitet. Nach weiteren 30 min Rühren wurde die Lösung am Vakuum eingeeengt, mit insgesamt 200 mL Et₂O portionsweise extrahiert und die kombinierten Fraktionen mit H₂O (2 x 50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wurde in 50 mL EtOH und 15 mL Toluol unter Rückflussbedingungen gelöst und nach Zugabe von Aktivkohle heiß filtriert. Beim Abkühlen schieden sich farblose Kristalle von 1,2-Bis(4-acetylphenyl)ethin ab, welche filtriert und am Vakuum getrocknet wurden (1,384 g, 5,28 mmol, 42,6 % Ausbeute).

¹H-NMR (CDCl₃, 300,1 MHz): δ = 7,93 (d, ³J_{H-H} = 8,5 Hz, 4H, H_{3/4}), 7,61 (d, ³J_{H-H} = 8,5 Hz, 4H, H_{3/4}), 2,60 ppm (s, 6H, COCH₃).

lit ⁴²³ ¹H-NMR (CDCl₃, 250,0 MHz): δ = 7,95 (d, J_{H-H} = 7,78 Hz, 4H), 7,63 (d, J_{H-H} = 7,86 Hz, 4H), 2,62 ppm (s, 6H).

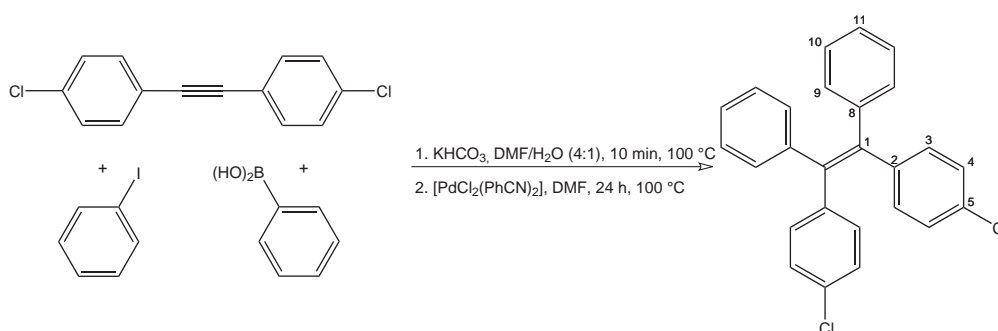
6.3.2.3. ((Z)-1,2-Bis(4-bromphenyl)-1,2-diphenylethen – TPE-Z-Br



Die Darstellung erfolgte nach einer von Zhou *et al.* für ähnliche Verbindungen beschriebenen Methode.³⁸⁴ Unter einer Inertgasatmosphäre wurden 0,500 g (1,49 mmol) 1,2-Bis(4-bromphenyl)ethin, 0,33 mL (0,61 g, 2,98 mmol) Iodbenzol, 0,544 g (4,46 mmol) Phenylboronsäure und 0,447 g (4,46 mmol) KHCO₃ in 10 mL H₂O und 40 mL DMF bei 100 °C gerührt. Nach 10 min wurde eine Lösung von 0,006 g (0,01 mmol) [PdCl₂(PhCN)₂] in 0,60 mL DMF zugegeben und die resultierende Mischung für 24 h bei 100 °C bis zum Erscheinen von Palladiumschwarz gerührt. Die Reaktion wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und 50 mL gesättigte Kochsalzlösung zugegeben. In einem Scheidetrichter wurde

die organische Phase mit Et₂O (3 x 40 mL) extrahiert und die kombinierten organischen Phasen mit 40 mL H₂O gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄, Filtrieren und Einengen zur Trockene am Rotationsverdampfer wurden 1,1355 g einer Produktmischung erhalten, welche durch Chromatographie nicht vollständig getrennt werden konnte und nur wenig gewünschtes Produkt enthielt.

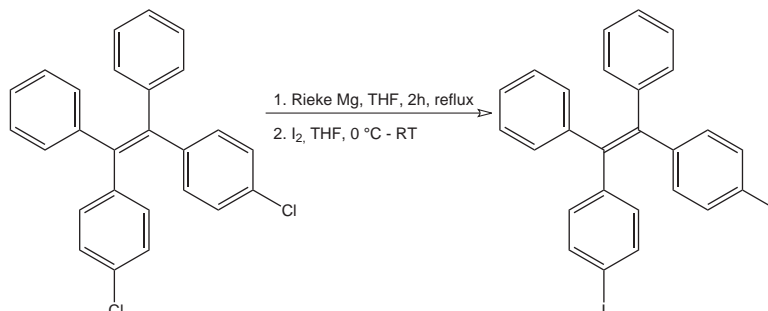
6.3.2.4. (*Z*)-1,2-Bis(4-chlorphenyl)-1,2-diphenylethen – *TPE-Z-Cl*



Eine Suspension aus 0,463 g (1,88 mmol) 1,2-Bis(4-chlorphenyl)ethin, 0,686 g (5,63 mmol) Phenylboronsäure, 0,631 mL (1,148 g, 5,63 mmol) Iodbenzol und 0,563 g (6,62 mmol) KHCO₃ in 15 mL H₂O und 60 mL DMF wurden unter Stickstoff für 10 min auf 100 °C erhitzt. Nach Zugabe von 0,007 g (0,02 mmol) [PdCl₂(PhCN)₂] in 0,75 mL DMF wurde bei 100 °C erhitzt, bis eine Schwarzfärbung die Vollständigkeit der Reaktion anzeigte (24 h). Die Mischung wurde abgekühlt und in 225 mL gesättigte Kochsalzlösung gegossen. Im Scheidetrichter wurde mit Et₂O (3 x 50 mL) extrahiert und die kombinierten organischen Extrakte über MgSO₄ getrocknet. Nach der Filtration wurde die braune Lösung zur Trockene eingedunstet und mit Hexan über SiO₂ chromatographiert, wodurch 0,645 g (1,61 mmol, 85,7 %) *TPE-Z-Cl* als weißer Feststoff erhalten wurde.

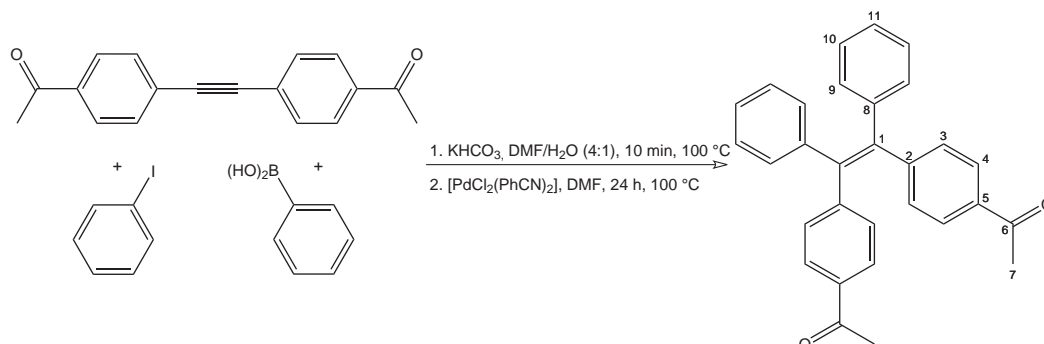
¹H-NMR (CDCl₃, 300,1 MHz): δ = 7,09-7,14 (m, 10H, *H*_{10,11,3/4}), 6,99-7,02 (m, 4H, *H*₉), 6,97 ppm (d, ³*J*_{H-H} = 8,7 Hz, 4H, *H*_{3/4}).

6.3.2.5. (Z)-1,2-Bis(4-iodphenyl)-1,2-diphenylethen – TPE-Z-I



Grignard-Reaktion mit Mg-Spänen: Unter Stickstoff wurden 0,612 g (1,52 mmol) (Z)-1,2-Bis(4-chlorphenyl)-1,2-diphenylethen zusammen mit 0,112 g (4,57 mmol) Mg-Spänen in 30 mL THF für 24 h am Rückfluss erhitzt. Die Mischung wurde vom unreaktierten Magnesium abfiltriert und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam mit 1,449 g (5,71 mmol) I₂ in 20 mL THF versetzt. Die tiefdunkelbraune Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 45 min gerührt. Durch Zugabe von 2,090 g (0,91 mmol) Na₂S₂O₃ · 5 H₂O in 10 mL H₂O wurde das überschüssige I₂ vernichtet. Die Mischung wurde mit Et₂O (3 x 25 mL) extrahiert über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Es wurden 0,667 g eines weißen Feststoffs erhalten, der nahezu ausschließlich aus Edukt bestand.

Grignard-Reaktion mit Rieke Magnesium: Aktives Mg wurde wie bei Rieke und Bales beschrieben dargestellt,³⁹¹ die Reaktion selbst wurde angelehnt an eine von Zhou und Xue für ähnliche Substrate beschriebene Vorschrift durchgeführt.³⁹² Eine Mischung aus 0,213 g (5,45 mmol) Kalium, 0,347 g (3,64 mmol) MgCl₂ und 0,606 g (3,65 mmol) KI wurden in 10 mL THF für 3 h am Rückfluss erhitzt. Die schwarze Suspension wurde innerhalb von 30 min auf Raumtemperatur gekühlt. Über eine Kanüle wurden 0,520 g (1,30 mmol) (Z)-1,2-Bis(4-chlorphenyl)-1,2-diphenylethen in 20 mL THF zugegeben und 2 h am Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf 0 °C wurden 1,232 g (4,85 mmol) I₂ in 15 mL THF zur roten Lösung gegeben und 15 min weitergerührt. Nach weiteren 15 min bei Raumtemperatur wurde mit 1,778 g (7,16 mmol) Na₂S₂O₃ · 5 H₂O in 5 mL H₂O das überschüssige I₂ zerstört und durch Zugabe von 50 mL Et₂O die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde mit gesättigter Kochsalzlösung (2 x) und H₂O (1 x) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach einer Filtration und dem Einengen am Vakuum wurde ein Feststoff erhalten, der keine klar zuordenbare Signale im NMR mehr zeigte.

6.3.2.6. (*Z*)-1,2-Bis(4-acetylphenyl)-1,2-diphenylethen – *TPE-Z-Ac*

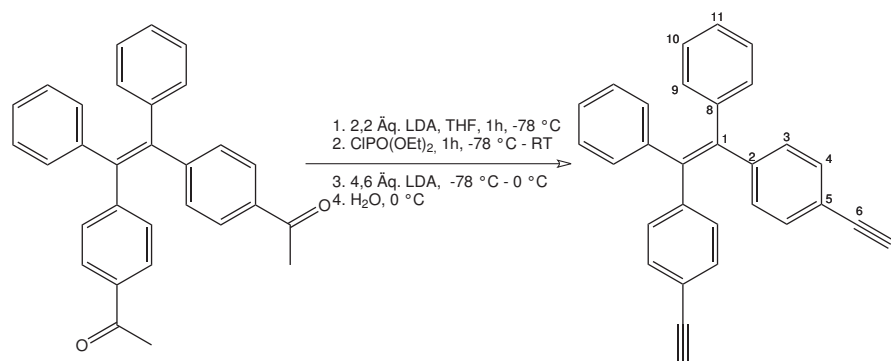
Eine Mischung aus 0,500 g (1,91 mmol) 1,2-Bis(4-acetylphenyl)ethin, 0,64 mL (1,17 g, 5,72 mmol) Iodbenzol, 0,697 g (5,72 mmol) Phenylboronsäure und 0,572 g (5,71 mmol) KHCO_3 in 15 mL H_2O und 60 mL DMF wurden für 10 min bei 100 °C unter einer N_2 -Atmosphäre erhitzt. Mit einer Spritze wurden schnell eine Lösung von 0,007 g (0,02 mmol) $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ in 0,76 mL DMF zugegeben und für weitere 21 h bei 100 °C gerührt. Die resultierende schwarze Mischung wurde über 1 h auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 200 mL gesättigter Kochsalzlösung versetzt. Nach der Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase mit Et_2O (3 x 50 mL) extrahiert. Die kombinierten organischen Extrakte wurden mit H_2O (3 x 20 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und filtriert. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer wurde mit Et_2O auf SiO_2 aufrotiert. Auf einer SiO_2 -Säule (ca. 20 cm) wurde mit Petrolether (ca. 750 mL) das als Nebenprodukt entstandene Biphenyl eluiert. Durch langsames Beimischen von Et_2O zum Laufmittel bis hin zu reinem Et_2O wurde das gelbe Produkt erhalten. Eine Umkristallisation durch Übersichten einer gesättigten MeOH-Lösung mit Hexan ergab gelbe Kristalle von reinem *TPE-Z-Ac* in 68,8 % Ausbeute (0,573 g, 1,29 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300,1 MHz): δ = 7,71 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 8,4 Hz, 4H, $H_{3/4}$), 7,11-7,14 (m, 10H, $H_{10,11,3/4}$), 6,98-7,01 (m, 4H, H_9), 2,54 ppm (s, 6H, COCH_3).

lit³⁶⁷ $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7,69 (d, $J_{\text{H-H}}$ = 8,4 Hz, 4H), 7,1-7,2 (m, 10H), 7,0-7,1 (m, 4H), 2,51 ppm (s, 6H).

6.3.2.7. (*Z*)-1,2-Bis(4-ethinylphenyl)-1,2-diphenylethen – *TPE-Z*

Die Reaktion wurde in Analogie zu Vorschriften von Negishi, King und Tour sowie Doisneau, Balavoine und Fillebeen-Khan durchgeführt,^{393, 394} Zu einer Lösung von 0,470 g (1,13 mmol) *TPE-Z-Ac* in 10 mL trockenem THF wurden bei –78 °C 1,38 mL



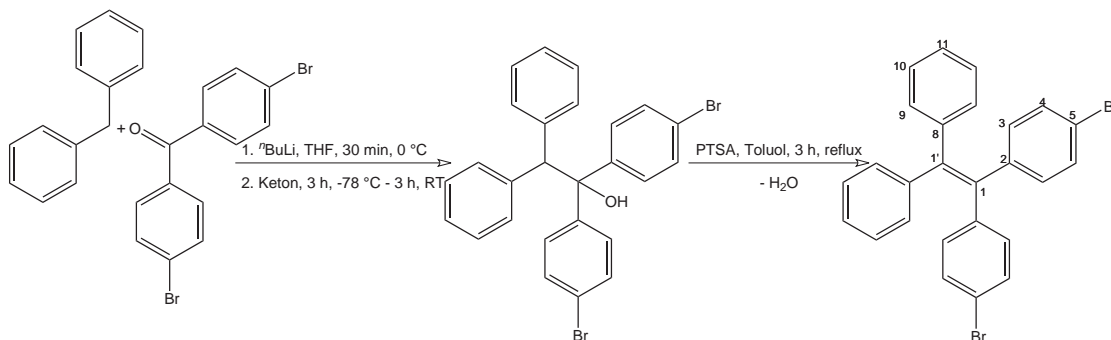
(2,48 mmol) einer LDA-Lösung (1,80 M in THF/Heptan/Ethylbenzol) in 10 mL THF zugetropft. Die rote Lösung wurde für 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und über eine Spritze mit 0,34 mL (0,41 g, 2,37 mmol) Diethylchlorphosphat versetzt. Nach weiteren 60 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde für 30 min auf Raumtemperatur erwärmt. Zu der klaren gelben Lösung wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2,88 mL (5,19 mmol) einer LDA-Lösung (1,80 M in THF/Heptan/Ethylbenzol) in 5 mL THF zugetropft. Die dunkelgrüne Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt (wobei sie sich innerhalb von 20 min gelb färbte) und mit 25 mL H_2O versetzt. Die Mischung wurde zweimal mit CH_2Cl_2 extrahiert und die kombinierten Extrakte über MgSO_4 getrocknet und filtriert. Nach dem Einengen am Rotationsverdampfer wurde ein braunes Öl erhalten, welches über SiO_2 mit einem Laufmittelgemisch aus Petrolether/ Et_2O 10/1 chromatographiert wurde. **TPE-Z** wurde in Form eines leicht gelben Pulvers in 63,8 % Ausbeute (0,274 g, 0,72 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600,3 MHz): $\delta = 7,25$ (d, $^3J_{\text{H}_4-\text{H}_3} = 8,5\text{ Hz}$, 4H, H_4), 7,10-7,12 (m, 6H, $\text{H}_{10,11}$), 6,99-7,01 (m, 4H, H_9), 6,98 (d, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_4} = 8,5\text{ Hz}$, 4H, H_3), 3,04 ppm (s, 2H, $\text{C}\equiv\text{CH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 150,9 MHz): $\delta = 144,1$ (s, C_2), 142,9 (s, C_8), 140,9 (s, C_1), 131,6 (s, C_4), 131,3 (s, C_9), 131,2 (s, C_3), 127,8 (s, C_{10}), 126,8 (s, C_{11}), 120,2 (s, C_5), 83,6 (s, C_6), 77,5 ppm (s, C_7).

Anal. Ber. für: $\text{C}_{30}\text{H}_{20}$ ($M = 380,48\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C: 94,70 %; H: 5,30 %; *Gefunden*: C: 94,13 %; H: 4,22 %.

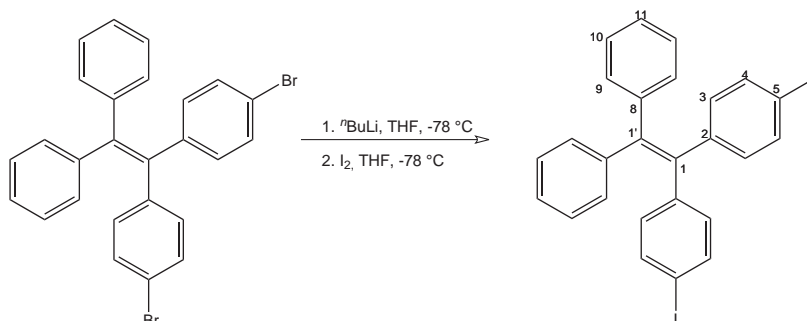
6.3.3. Geminal disubstituierte Tetraphenylethene

6.3.3.1. 1,1'-Bis(4-bromphenyl)-2,2'-diphenylethen – *TPE-gem-Br*

Die Darstellung erfolgte analog zu einer von Banerjee *et al.* veröffentlichten Prozedur.³⁵³ Zu einer Lösung von 0,514 g (3,06 mmol) Diphenylmethan in 5 mL trockenem THF wurden bei 0 °C unter einer Stickstoffatmosphäre 1,82 mL (2,91 mmol) einer 1,6 M ⁿBuLi-Lösung (in Hexan) zugegeben. Die orange Lösung wurde nach 30 min auf –78 °C abgekühlt (wobei ein oranger Feststoff ausfiel). Nach Zugabe von 0,990 g (2,91 mmol) 4,4'-Dibrombenzophenon in 10 mL THF wurde die grüne Lösung für 3 h bei –78 °C gerührt und dann auf Raumtemperatur aufgewärmt und weitere 3 h gerührt. Nach Zugabe von 10 mL gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung wurde mit CH₂Cl₂ (3 x 20 mL) extrahiert. Die organischen Fraktionen wurden kombiniert, mit 20 mL gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach einer Filtration wurde am Rotationsverdampfer zu 1,480 g eines gelben Feststoffs eingengt. Dieser Feststoff wurde zusammen mit 0,085 g (0,99 mmol) Toluolsulfonsäure in 80 mL trockenem Toluol refluxiert. Das entstehende Wasser wurde mithilfe eines Wasserabscheiders abgetrennt. Nach 3 h wurde die dunkelbraune Mischung abgekühlt und mit gesättigter, wässriger NaHCO₃-Lösung (2 x 25 mL) und 25 mL H₂O extrahiert. Nach dem Trocknen über MgSO₄ und Filtration wurde zur Trockene eingengt. Der dunkelbraune Rückstand wurde in Hexan gelöst und über einer 10 cm Säule aus SiO₂ mit Hexan als Laufmittel chromatographiert. Nach einer Umkristallisation aus MeCN wurden 0,636 g (1,30 mmol, 43,7 % Ausbeute) *TPE-gem-Br* als farbloses Pulver erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300,1 MHz): δ = 7,23 (d, ³J_{H-H} = 8,5 Hz, 4H, H_{3/4}), 7,11-7,16 (m, 6H, H_{10,11}), 6,97-7,03 (m, 4H, H₉), 6,87 ppm (d, ³J_{H-H} = 8,5 Hz, 4H, H_{3/4}).

lit³⁹⁵ ¹H-NMR (CDCl₃, 400,0 MHz): δ = 7,18 (d, J_{H-H} = 8,00 Hz, 4H), 7,08-7,10 (m, 6H), 6,95-6,97 (m, 4H), 6,83 ppm (d, J_{H-H} = 8,00 Hz, 4H).

6.3.3.2. 1,1'-Bis(4-iodphenyl)-2,2'-diphenylethen – *TPE-gem-I*

In einem Schlenkkolben mit Septum wurden 0,624 g *TPE-gem-Br* (1,27 mmol) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 30 mL THF tropfenweise mit 1,95 mL (3,12 mmol) einer 1,6 M $n\text{BuLi}$ -Lösung in Hexan versetzt und 5 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Mit einer Spritze wurden 1,229 g (4,84 mmol) I_2 in 20 mL THF zugetropft und für 15 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach dem Aufwärmen und 15 minütigem Rühren wurden 1,773 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 11 mL H_2O und 30 mL Et_2O zugegeben und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde mit einer 1 : 1 Mischung aus Wasser und gesättigter Kochsalzlösung (3 x 20 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und filtriert. Nach dem Abrotieren der Lösungsmittel wurde ein gelbes Pulver von *TPE-gem-I* erhalten (0,711 g, 1,22 mmol, 95,6 % Ausbeute).

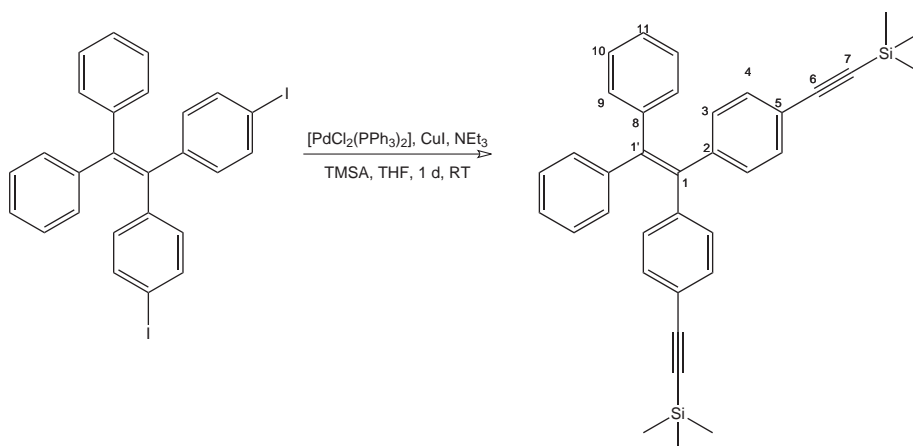
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300,1 MHz): $\delta = 7,42$ (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5\text{ Hz}$, 4H, $H_{3/4}$), 7,11-7,15 (m, 6H, $H_{10,11}$), 6,98-7,02 (m, 4H, H_9), 6,74 ppm (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5\text{ Hz}$, 4H, $H_{3/4}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 151,0 MHz): $\delta = 143,0$, 142,8 (jeweils s, $\text{C}_{2,8}$), 142,3, 138,5 (jeweils s, $\text{C}_{1,1'}$), 136,9 (s, C_4), 131,2, 131,1 (s, $\text{C}_{3,9}$), 127,9 (s, C_{10}), 126,9 (s, C_{11}), 92,4 ppm (s, C_5).

Anal. Ber. für: $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{I}_2$ ($M = 584,23\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C: 53,45 %; H: 3,11 %; *Gefunden*: C: 55,40 %; H: 3,14 %.

6.3.3.3. 1,1'-Bis(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)-2,2'-diphenylethen – *TPE-gem-TMS*

Zu einer Suspension aus 0,701 g (1,20 mmol) *TPE-gem-I*, 0,018 g (0,09 mmol) CuI und 0,034 g (0,05 mmol) $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ in 0,50 mL (0,36 g, 3,59 mmol) NEt_3 und 10 mL THF wurde eine Lösung von 0,35 mL (0,25 g, 2,55 mmol) TMSA in 2 mL THF langsam über eine Stunde zugetropft. Die Mischung wurde über Nacht gerührt bis Palladiumschwarz erschien und am Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde mit Et_2O (5 x 10 mL) extrahiert bis die Extrakte farblos waren. Die Extrakte wurden über Celite



filtriert und zusammen mit SiO_2 zur Trockene eingengt. Es wurde jeweils dreimal Et_2O und Hexan zugegeben und anschließend zur Trockene einrotiert. Das Kieselgel mit dem Produkt wurde in einer Soxhlet-Apparatur für 48 h mit Pentan extrahiert. Nach dem Einengen der Pentan-Suspension zur Trockene wurde reines **TPE-gem-TMS** in Form eines weißen Pulvers in 84,2 % Ausbeute (0,530 g, 1,01 mmol) erhalten.

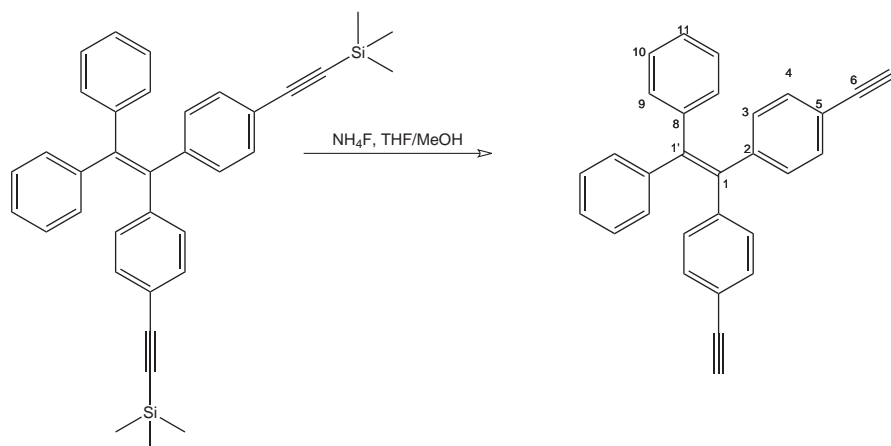
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300,1 MHz): δ = 7,20 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz, 4H, $H_{3/4}$), 7,08-7,12 (m, 6H, $H_{10,11}$), 6,97-7,03 (m, 4H, H_9), 6,92 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz, 4H, $H_{3/4}$), 0,22 ppm (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 75,5 MHz): δ = 143,8 (s, C_2), 143,1 (s, C_8), 142,3 (s, $C_{1'}$), 139,4 (s, C_1), 131,4, 131,2, 131,2 (jeweils s, $C_{4,3,9}$), 127,8 (s, C_{10}), 126,8 (s, C_{11}), 121,0 (s, C_5), 105,1 (s, C_6), 94,5 (s, C_7), -0,1 ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

Anal. Ber. für: $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{Si}_2$ ($M = 524,84 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C: 82,38 %; H: 6,91 %; Gefunden: C: 78,41 %; H: 6,59 %.

6.3.3.4. 1,1'-Bis(4-ethinylphenyl)-2,2'-diphenylethen – TPE-gem

Eine Lösung von 0,520 g (0,99 mmol) **TPE-gem-TMS** und 0,110 g (2,97 mmol) NH_4F in 28 mL trockenem MeOH und 35 mL trockenem THF wurde für 3 Tage unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt und 24 h refluxiert. Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand mit Toluol (3 x 10 mL) extrahiert und die Extrakte über Celite filtriert und mit Toluol (2 x 10 mL) nachgewaschen. Die kombinierten Extrakte wurden zu einem gelblichen Feststoff eingengt, welcher in CH_2Cl_2 ($\approx 1,5$ mL) gelöst und mit 20 mL MeOH überschichtet wurde. Nach dem Vermischen der Phasen wurden hellgelbe Kristalle erhalten (0,165 g 0,43 mmol, 43,7 %). Durch Einengen und Kühlen der Mutterlauge konnte eine



weitere Fraktion (0,146 g, 0,38 mmol, 38,7 %) an **TPE-gem** erhalten werden welche ein identisches NMR-Spektrum zeigt. Die Gesamtausbeute beträgt 0,311 g (0,82 mmol, 82,5 %).

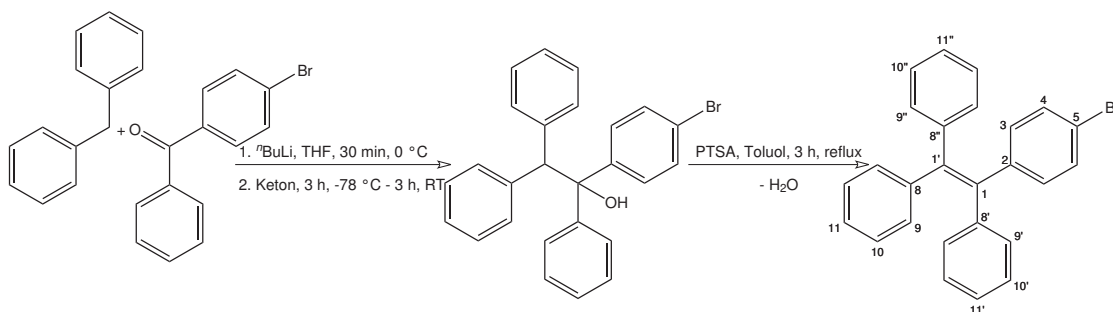
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400,1 MHz): δ = 7,24 (d, $^3J_{\text{H}_4-\text{H}_3}$ = 8,5 Hz, 4H, H_4), 7,11-7,13 (m, 6H, $\text{H}_{10,11}$), 6,99-7,02 (m, 4H, H_9), 6,96 (d, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_4}$ = 8,5 Hz, 4H, H_3), 3,04 ppm (s, 2H, $\text{C}\equiv\text{CH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 100,6 MHz): δ = 144,0 (s, C_2), 143,0 (s, C_8), 142,6 (s, $\text{C}_{1'}$), 139,3 (s, C_1), 131,6 (s, C_4), 131,3 (s, C_3), 131,2 (s, C_9), 127,9 (s, C_{10}), 126,9 (s, C_{11}), 120,1 (s, C_5), 83,7 (s, C_6), 77,4 ppm (s, C_7).

Anal. Ber. für: $\text{C}_{30}\text{H}_{20} \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0,5}$ ($M = 424,81 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C: 86,29 %; H: 4,99 %; *Gefunden*: C: 86,29 %; H: 5,00 %.

6.3.4. Einfach substituierte Tetraphenylethene

6.3.4.1. 1-(4-Bromphenyl)-1',2,2'-triphenylethen – **TPE-mono-Br**



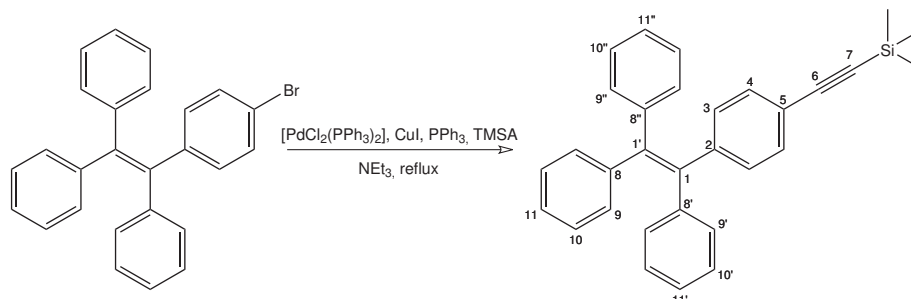
Die Darstellung erfolgte analog zu einer von Banerjee *et al.* veröffentlichten Prozedur.³⁵³ Zu einer Lösung von 1,414 g (8,41 mmol) Diphenylmethan in 15 mL trockenem THF unter einer N₂-Atmosphäre wurden bei 0 °C 5,00 mL (8,01 mmol) einer ⁿBuLi-Lösung (1,60 M in Hexan) gegeben und für 30 min gerührt. Die dunkelorange Lösung wurde auf –78 °C gekühlt wobei die gebildete Lithiumverbindung teilweise ausfiel, und mit 2,089 g (8,00 mmol) 4-Brombenzophenon versetzt wodurch sich eine intensiv grüne Farbe einstellte. Nach drei Stunden Rühren bei –78 °C wurde auf Raumtemperatur aufgewärmt und für weitere 3 h gerührt. Durch Zugabe von 20 mL gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung zu der gelben Mischung wurde die Reaktion beendet. Mithilfe von 30 mL CH₂Cl₂ wurden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde zwei weitere Male mit je 20 mL CH₂Cl₂ extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen wurden mit 20 mL gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und vom Trockenmittel abfiltriert. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel wurden 3,500 g eines intensiv gelben Festoffs erhalten.

Dieser wurde unter Stickstoff zusammen mit 0,350 g (4,06 mmol) Toluolsulfonsäure in 80 mL trockenem Toluol gelöst und für 3 h gekocht. Das entstehende Wasser wurde mithilfe eines Wasserabscheiders abgetrennt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die dunkelbraune Toluollösung mit 10 %-iger wässriger NaHCO₃-Lösung (2 x 35 mL) gewaschen über MgSO₄ getrocknet und vom Trockenmittel abfiltriert. Nach dem Einengen am Rotationsverdampfer wurde der Feststoff in Hexan gelöst und über eine kurze SiO₂-Säule mit Petrolether chromatographiert. Der erhaltene Feststoff konnte durch Lösen in einer geringen Menge warmem CH₂Cl₂ und Übersichten mit 20 mL MeOH umkristallisiert werden. Nach dem Abdekantieren und Waschen mit MeOH (2 x 5 mL) wurden 1,711 g (4,16 mmol, 51,0 %) **TPE-mono**-Br als farblose Kristalle erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300,1 MHz): δ = 7,22 (d, ³J_{H-H} = 8,5 Hz, 2H, H_{3/4}), 7,07-7,15 (m, 9H, H_{10,11}), 6,99-7,05 (m, 6H, H₉), 6,89 ppm (d, ³J_{H-H} = 8,5 Hz, 2H, H_{3/4}).

lit³⁵³ ¹H-NMR (CDCl₃, 400,0 MHz): δ = 7,20 (d, J_{H-H} = 8,52 Hz, 2H), 7,07-7,12 (m, 9H), 6,99-7,03 (m, 6H), 6,88 ppm (d, J_{H-H} = 8,52 Hz, 2H).

6.3.4.2. 1-(4-((Trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)-1',2,2'-triphenylethen – *TPE*-mono-TMS



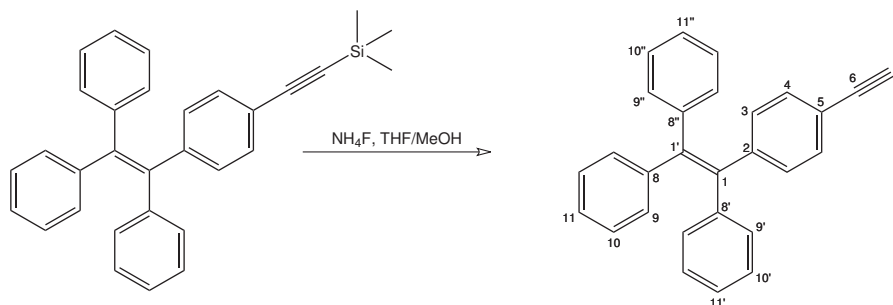
In einer Inertgasatmosphäre wurden 0,523 g (1,27 mmol) ***TPE*-mono-Br** zusammen mit 0,015 g (0,02 mmol) $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, 0,003 g (0,02 mmol) CuI, 0,020 g (0,08 mmol) PPh_3 und 0,18 mL (0,13 g, 1,27 mmol) TMSA in 5 mL NEt_3 für 16 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von 0,10 mL (0,07 g, 0,72 mmol) TMSA wurde für weitere 16 h refluxiert. Es wurden nochmals 0,20 mL (0,14 g, 1,45 mmol) TMSA zugegeben und für 5 d unter Rückflussbedingungen gerührt bis Palladiumschwarz zu erkennen war. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt und der resultierende Feststoff mit Et_2O (4 x 25 mL) extrahiert bis die Extrakte farblos waren. Diese wurden über Celite filtriert und nach Zugabe von SiO_2 am Vakuum zur Trockene eingengt. Es wurden 50 mL Hexan und 5 mL Et_2O zugegeben und wiederum am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Diese Prozedur wurde dreimal wiederholt und der so erhaltene Rückstand mithilfe von Pentan in einer Soxhlet-Apparatur für 72 h extrahiert. Nach dem Einengen zur Trockene wurden 0,472 g (1,10 mmol, 50,5 %) ***TPE*-mono-TMS** in Form eines weißen Pulvers erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300,1 MHz): δ = 7,21 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 8,5 Hz, 2H, $H_{3/4}$), 7,08-7,12 (m, 9H, $H_{10,11}$), 6,99-7,05 (m, 6H, H_9), 6,96 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 8,5 Hz, 2H, $H_{3/4}$), 0,23 ppm (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

lit³⁹⁷ $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7,19, 7,11, 7,10, 7,09, 7,02, 7,01, 7,00, 6,99, 6,98, 6,97, 6,94 (aromatische Protonen), 0,22 ppm (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 100,6 MHz): δ = 144,2 (s), 143,5 (s), 143,4 (s), 143,3 (s), 141,7 (s), 140,2 (s), 131,3 (s, 2C), 131,3 (s), 131,3 (s), 131,2 (s), 127,8 (s), 127,7 (s), 127,6 (s), 126,6 (s), 126,6 (s), 126,6 (s), 120,8 (s), 105,3 (s), 94,3 (s), 0,0 ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

lit³⁹⁷ $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 144,22, 143,45, 143,37, 143,27, 141,62, 140,18, 131,33, 131,26, 131,22, 127,79, 127,69, 127,64, 126,63, 126,57, 120,78 (aromatische C-Atome), 105,24 ($\text{ArC}\equiv$), 94,40 ($\equiv\text{CSi}$), 0,06 ppm ($-\text{CH}_3$).

6.3.4.3. 1-(4-Ethynylphenyl)-1',2,2'-triphenylethen – *TPE-mono*

Eine Suspension aus 0,450 g (1,05 mmol) **TPE-mono-TMS** und 0,047 g (1,27 mmol) NH_4F in 15 mL MeOH und 20 mL THF wurden für 15 h gerührt und weitere 6 h refluxiert. Nach Zugabe von weiteren 0,050 g (1,35 mmol) NH_4F wurde für 3 d am Rückfluss gekocht. Die Lösungsmittel wurden am Vakuum entfernt und der Rückstand mit Et_2O (3 x 50 mL) extrahiert. Die Fraktionen wurden mit H_2O (3 x 20 mL) gewaschen über MgSO_4 getrocknet und filtriert. Nach dem Einengen am Rotationsverdampfer wurde **TPE-mono** als farbloses Pulver erhalten (0,327 g, 0,92 mmol, 87,3 % Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600,1 MHz): δ = 7,24 (d, $^3J_{\text{H}_4-\text{H}_3}$ = 8,5 Hz, 2H, H_4), 7,10-7,14 (m, 9H, $\text{H}_{10,11}$), 7,02-7,05 (m, 6H, H_9), 7,00 (d, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_4}$ = 8,5 Hz, 2H, H_3), 3,04 ppm (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$). lit.³⁹⁶ $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7,22 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7,13-7,09 (m, 9H), 7,03-7,00 ppm (m, 8H).

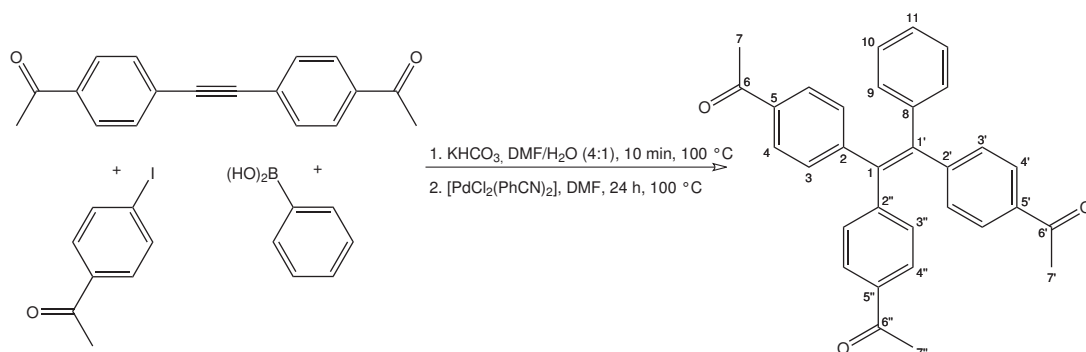
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 150,9 MHz): δ = 144,5 (s, C_2), 143,4, 143,3, 143,3 (s, C_8), 141,8 (s, $\text{C}_{1'}$), 140,1 (s, C_1), 131,5 (s, C_4), 131,3 (s, C_3), 131,3, 131,3, 131,3 (s, C_9), 127,8, 127,8, 127,7 (s, C_{10}), 126,7, 126,6, 126,6 (s, C_{11}), 119,9 (s, C_5), 83,8 (s, C_6), 77,2 ppm (s, C_7). lit.³⁹⁶ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 144,6, 143,5, 143,4, 143,3, 141,9, 140,2, 131,6, 131,4, 131,3, 127,9, 127,8, 127,7, 126,8, 126,7, 119,9, 83,9 ppm.

6.3.5. Dreifach substituierte Tetraphenylethene

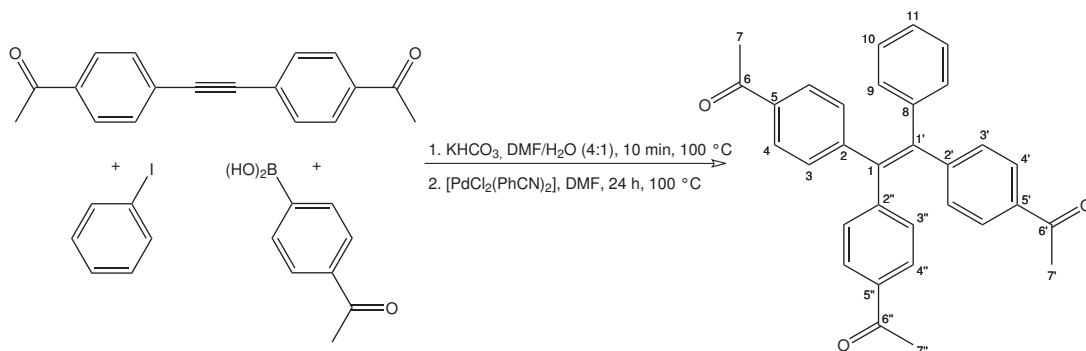
6.3.5.1. 1,1',2-Tris(4-acetylphenyl)-2'-phenylethen – *TPE-tri-Ac*

In einer Stickstoffatmosphäre wurden 0,492 g (1,87 mmol) 1,2-Bis(4-acetylphenyl)ethin, 1,384 g (5,62 mmol) 4-Iodacetophenon, 0,686 g (5,62 mmol) Phenylboronsäure und 0,563 g (5,62 mmol) KHCO_3 in 15 mL N_2 -gesättigtem H_2O und 60 mL DMF 10 min bei 100 °C gerührt. Eine Lösung von 0,007 g (0,02 mmol) $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ in 0,75 mL DMF wurde mit einer Spritze zugegeben. Nach 24 h bei 100 °C wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und 200 mL gesättigte Kochsalzlösung zugegeben. Die Mischung wurde mit Et_2O (3 x

6. Experimenteller Teil



100 mL) extrahiert und die kombinierten Extrakte über MgSO_4 getrocknet und filtriert. Nach dem Eindampfen am Rotationsverdampfer wurde ein gelber Feststoff erhalten, der neben geringen Mengen des Produktes überwiegend aus 4-Acetylbiphenyl bestand.

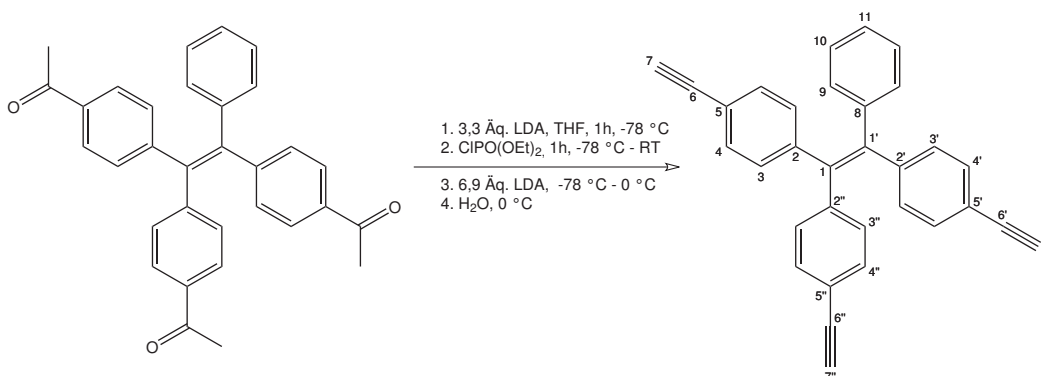


Eine Mischung aus 0,262 g (1,00 mmol) 1,2-Bis(4-acetylphenyl)ethin, 0,34 mL (0,61 g, 3,00 mmol) Iodbenzol, 0,300 g (3,00 mmol) KHCO_3 und 0,492 g (3,00 mmol) 4-Acetylphenylboronsäure in 8 mL N_2 -gesättigtem H_2O und 32 mL DMF wurde 10 min lang auf 100 °C erhitzt. Nach Zugabe von 0,004 g (0,01 mmol) $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ in 0,5 mL DMF wurde für 24 h bei 100 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und in 240 mL gesättigte Kochsalzlösung gegossen. Im Scheidetrichter wurde mit Et_2O (3 x 50 mL) extrahiert und die kombinierten Extrakte über MgSO_4 getrocknet, filtriert und mit einem Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. **TPE-tri-Ac** wurde nach Chromatographie (SiO_2 , Ethylacetat/ CH_2Cl_2 10/1) als gelber Feststoff in 94,2 % Ausbeute (0,432 g, 0,94 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300,1 MHz): δ = 7,69-7,74 (m, 6H, $H_{3/4}$), 7,07-7,17 (m, 9H, $H_{10,11,3/4}$), 6,96-7,01 (m, 2H, H_9), (s, H, H), 2,54 (s, 3H, COCH_3), 2,53 (s, 3H, COCH_3), 2,53 ppm (s, 3H, COCH_3),

lit³⁶⁷ ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7,7 (m, 6H), 7,05-7,15 (m, 9H), 6,96 (m, 2H), 2,52 ppm (s, 9H).

6.3.5.2. 1,1',2-Tris(4-ethinylphenyl)-2'-phenylethen – TPE-tri



Eine Lösung von 0,580 g (1,26 mmol) **TPE-tri**-Ac in 35 mL trockenem THF wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und tropfenweise mit 2,32 mL (4,17 mmol) einer 1,8 M LDA-Lösung (in THF/Heptan/Ethylbenzol) in 15 mL THF versetzt. Nach 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 0,58 mL (3,98 mmol) Diethylchlorphosphat über eine Spritze zugegeben. Die braune Lösung wurde 60 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und dann für 1 h auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem Abkühlen der hellroten Lösung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 4,85 mL (8,73 mmol) LDA-Lösung (1,8 M in THF/Heptan/Ethylbenzol) zugegeben und die erhaltene dunkelgrüne Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 30 min wurden bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 40 mL H₂O zugegeben. Die Mischung wurde im Scheidetrichter dreimal mit 20 mL CH₂Cl₂ gewaschen. Die Extrakte wurden kombiniert, über MgSO₄ getrocknet und nach der Filtration am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Die weitere Reinigung erfolgte durch Chromatographie über SiO₂ mit einer 40/1 Mischung aus Petrolether und Et₂O als Laufmittel. **TPE-tri** wurde in Form eines gelben kristallinen Feststoffs in 26 % Ausbeute (0,137 g, 0,34 mmol) erhalten.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 600,3 MHz): δ = 7,27 (d, $^3J_{\text{H}_4-\text{H}_3} = 8,5\text{ Hz}$, 2H, $H_{4/4'/4''}$), 7,26 (d, $^3J_{\text{H}_4-\text{H}_3} = 8,5\text{ Hz}$, 2H, $H_{4/4'/4''}$), 7,24 (d, $^3J_{\text{H}_4-\text{H}_3} = 8,5\text{ Hz}$, 2H, $H_{4/4'/4''}$), 7,14-7,16 (m, 3H, $H_{10,11}$), 7,01-7,03 (m, 2H, H_9), 6,99 (d, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_4} = 8,5\text{ Hz}$, 2H, $H_{3/3'/3''}$), 6,99 (d, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_4} = 8,5\text{ Hz}$, 2H, $H_{3/3'/3''}$), 6,98 (d, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_4} = 8,5\text{ Hz}$, 2H, $H_{3/3'/3''}$), 3,12, 3,12, 3,11 ppm (jeweils s, jeweils 1H, C \equiv CH).

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 150,9 MHz): δ = 144,0, 144,0, 143,8 (s, C₂), 142,8 (s, C₈), 142,0 (s, C_{1'}), 140,3 (s, C₁), 131,8, 131,7, 131,7 (s, C₄), 131,4, 131,4, 131,4 (s, C₃), 131,3

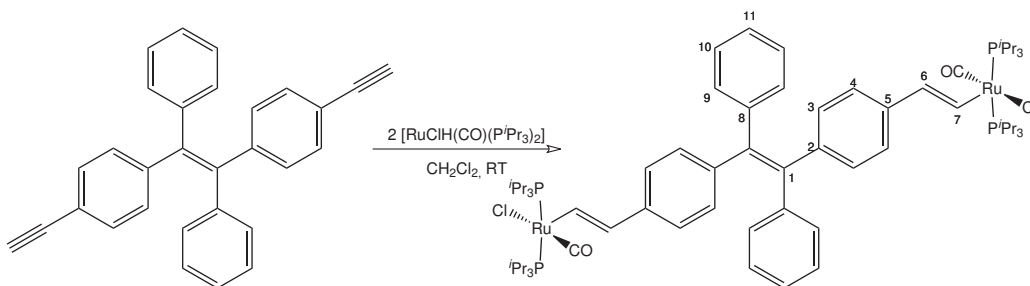
(s, C₉), 128,1 (s, C₁₀), 127,3 (s, C₁₁), 120,6, 120,6, 120,5 (s, C₅), 83,5, 83,5, 83,5 (s, C₆), 77,7, 77,7, 77,7 ppm (s, C₇).

Anal. Ber. für: C₃₂H₂₀ (M = 404,50 g·mol⁻¹): C: 95,02 %; H: 4,98 %; *Gefunden:* C: 94,37 %; H: 5,19 %.

6.3.6. Rutheniumvinyl-substituierte Tetraphenylethene

Alle Reaktionen und Aufarbeitungen wurden mit Standard-Schlenk-Techniken unter Sauerstoffausschluss in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

6.3.6.1. [$\{\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\}_2(\mu_2-(E)\text{-1,2-(CH=CH-C}_6\text{H}_4)_2\text{-1',2'-(C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}=\text{C}))\}$] – *KT-E*



Eine Lösung von 0,067 g (0,176 mmol) (*E*)-1,2-Bis(4-ethynylphenyl)-1,2-diphenylethen in 30 mL CH₂Cl₂ wurde mit einer Teflonkanüle über 30 min zu einer Lösung aus 0,166 g (0,342 mmol) [RuClH(CO)(P^{*i*}Pr₃)₂] getropft. Die Mischung wurde weitere 30 min gerührt und dann auf 3 mL eingengt. Die konzentrierte Lösung wurde mit 40 mL MeOH überschichtet. Die erhaltenen Kristalle wurden, nachdem ein Teil für die Kristallstrukturanalyse entnommen worden war, abfiltriert und mit 5 mL Et₂O gewaschen, wodurch 0,128 g des reinen Komplexes erhalten wurden. Eine zweite reine Fraktion des Komplexes konnte erhalten werden, indem die Mutterlauge und die Waschlösung kombiniert und am Vakuum zur Trockene eingengt wurden. Der entstandene Feststoff wurde noch zweimal mit 2 mL Et₂O gewaschen und am Vakuum getrocknet (Gesamtausbeute: 0,181 g, 0,133 mmol, 78,4 %).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400,1 MHz): δ = 8,48 (dt, ³J_{H₇-H₆} = 13,3 Hz, ³J_{H₇-P} = 1,1 Hz, 2H, H₇), 7,06-7,10 (m, 6H, H_{10,11}), 7,01-7,05 (m, 4H, H₉), 6,77 (d, ³J_{H₃-H₄} = 8,5 Hz, 4H, H₃), 6,73 (d, ³J_{H₄-H₃} = 8,5 Hz, 4H, H₄), 5,90 (dt, ³J_{H₆-H₇} = 13,3 Hz, ⁴J_{H₆-P} = 2,1 Hz, 2H, H₆), 2,69-2,78 (m, 12H, P(CH(CH₃)₂)₃), 1,29 (dd, ³J_{H-P} = 13,3 Hz, ³J_{H-H}

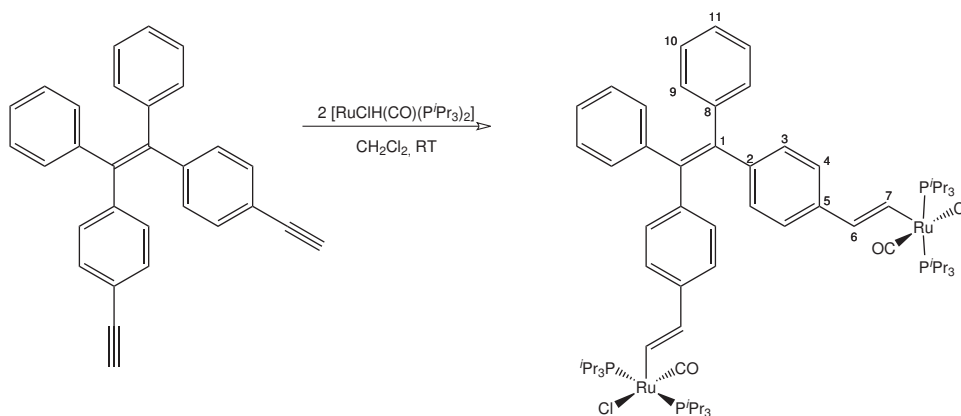
= 7,1 Hz, 36H, P(CH(CH₃)₂)₃), 1,26 ppm (dd, ³J_{H-P} = 13,2 Hz, ³J_{H-H} = 7,1 Hz, 36H, P(CH(CH₃)₂)₃).

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 100,6 MHz): δ = 203,3 (t, ²J_{C-P} = 13,2 Hz, CO), 151,7 (t, ²J_{C₇-P} = 10,8 Hz, C₇), 144,8 (s, C₈), 140,8 (s, C₁), 139,7 (s, C₂), 137,3 (t, ⁴J_{C₅-P} = 2,0 Hz, C₅), 134,4 (t, ³J_{C₆-P} = 3,4 Hz, C₆), 131,6 (s, C₉), 131,6 (s, C₃), 127,8 (s, C₁₀), 126,3 (s, C₁₁), 123,3 (s, C₄), 24,8 (vt, ¹J_{C-P} = 9,8 Hz, P(CH(CH₃)₂)₃), 20,1 (s, P(CH(CH₃)₂)₃), 19,9 ppm (s, P(CH(CH₃)₂)₃).

³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 121,5 MHz): δ = 38,7 ppm (s).

Anal. Ber. für: C₆₈H₁₀₆Cl₂O₂P₄Ru₂ (M = 1352,51 g·mol⁻¹): C: 60,39 %; H: 7,90 %; Gefunden: C: 60,13 %; H: 7,91 %.

6.3.6.2. [{RuCl(CO)(P^{*i*}Pr₃)₂}]₂(μ₂-(Z)-1,2-(CH=CH-C₆H₄)₂-1',2'-(C₆H₅)₂(C=C)) – KT-Z



Zu einer Lösung aus 0,147 g (0,302 mmol) [RuClH(CO)(P^{*i*}Pr₃)₂] in 5 mL CH₂Cl₂ wurden tropfenweise über eine Stunde 0,060 g (0,156 mmol) (Z)-1,2-Bis(4-ethynylphenyl)-1,2-diphenylethen in 25 mL CH₂Cl₂ zugegeben. Die Mischung wurde weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Einengen am Vakuum auf ca. 2 mL wurde mit 40 mL MeOH überschichtet. Das nach der Vermischung der Phasen ausgefallene rote Pulver wurde von der überstehenden Flüssigkeit abdekantiert und noch zweimal mit 5 mL MeOH gewaschen. Nach dem Trocknen am Vakuum wurden 0,187 g (0,138 mmol, 91,4 % Ausbeute) der reinen Verbindung erhalten.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400,1 MHz): δ = 8,48 (dt, ³J_{H₇-H₆} = 13,4 Hz, ³J_{H₇-P} = 1,1 Hz, 2H, H₇), 7,04-7,10 (m, 6H, H_{10,11}), 7,00 (dd, ³J_{H₉-H₁₀} = 7,6 Hz, ⁴J_{H₉-H₁₁} = 2,0 Hz, 4H, H₉), 6,81 (d, ³J_{H₃-H₄} = 8,4 Hz, 4H, H₃), 6,74 (d, ³J_{H₄-H₃} = 8,4 Hz, 4H, H₄), 5,92 (dt,

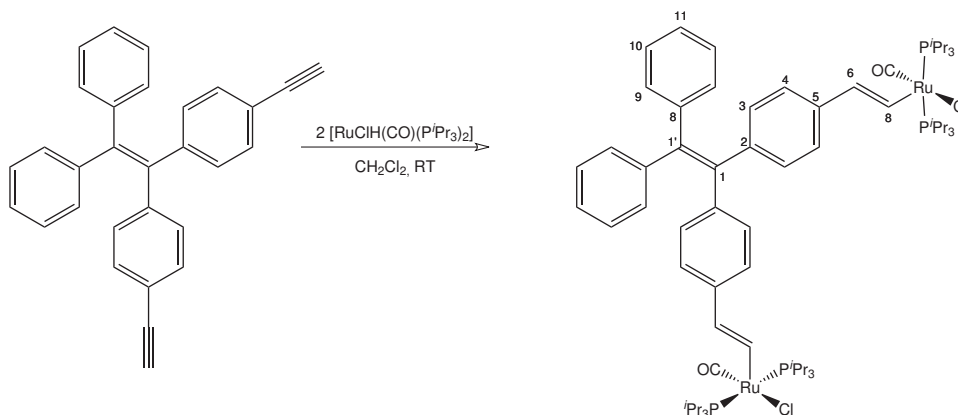
$^3J_{\text{H}_6\text{-H}_7} = 13,4 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H}_6\text{-P}} = 2,1 \text{ Hz}$, 2H, H_6), 2,69-2,78 (m, 12H, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 1,30 (dd, $^3J_{\text{H-P}} = 13,4 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-H}} = 7,1 \text{ Hz}$, 36H, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 1,27 ppm (dd, $^3J_{\text{H-P}} = 13,3 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-H}} = 7,1 \text{ Hz}$, 36H, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 100,6 MHz): $\delta = 203,4$ (t, $^2J_{\text{C-P}} = 13,1 \text{ Hz}$, CO), 151,6 (t, $^2J_{\text{C}_7\text{-P}} = 10,8 \text{ Hz}$, C_7), 145,1 (s, C_8), 140,5 (s, C_1), 139,5 (s, C_2), 137,4 (t, $^4J_{\text{C}_5\text{-P}} = 2,1 \text{ Hz}$, C_5), 134,6 (t, $^3J_{\text{C}_6\text{-P}} = 3,8 \text{ Hz}$, C_6), 131,7 (s, C_9), 131,4 (s, C_3), 127,8 (s, C_{10}), 126,3 (s, C_{11}), 123,4 (s, C_4), 24,9 (vt, $^1J_{\text{C-P}} = 9,9 \text{ Hz}$, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 20,1 (s, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 19,9 ppm (s, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 121,5 MHz): $\delta = 38,6 \text{ ppm}$ (s).

Anal. Ber. für: $\text{C}_{68}\text{H}_{106}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{Ru}_2$ ($M = 1352,51 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C: 60,39 %; H: 7,90 %; *Gefunden*: C: 59,98 %; H: 7,66 %.

6.3.6.3. $[\{\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\}_2(\mu_2\text{-1,1'-(CH=CH-C}_6\text{H}_4)_2\text{-2,2'-(C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}=\text{C}))]$ – *KT-gem*



1,1'-Bis(4-ethynylphenyl)-2,2'-diphenylethen (0,072 g, 0,188 mmol) in 40 mL CH_2Cl_2 wurde langsam über 2 h zu einer Lösung aus 0,177 g (0,364 mmol) $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ in 5 mL CH_2Cl_2 über eine Teflonkanüle zugetropft. Die Mischung wurde für weitere 30 min gerührt, um die Reaktion zu vervollständigen. Nach dem Einengen auf ca. 3 mL wurde mit 35 mL MeOH überschichtet. Das ausgefallene Produkt wurde von der Mutterlauge abdekantiert, mit 5 mL MeOH gewaschen und am Vakuum zu einem rubinroten Pulver getrocknet (0,175 g, 0,129 mmol, 71,1 % Ausbeute).

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400,1 MHz): $\delta = 8,48$ (dt, $^3J_{\text{H}_7\text{-H}_6} = 13,4 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H}_7\text{-P}} = 1,1 \text{ Hz}$, 2H, H_7), 7,04-7,07 (m, 6H, $H_{10,11}$), 6,97-6,99 (m, 4H, H_9), 6,81 (d, $^3J_{\text{H}_3\text{-H}_4} = 8,3 \text{ Hz}$, 4H, H_3), 6,74 (d, $^3J_{\text{H}_4\text{-H}_3} = 8,3 \text{ Hz}$, 4H, H_4), 5,91 (dt, $^3J_{\text{H}_6\text{-H}_7} = 13,4 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H}_6\text{-P}} =$

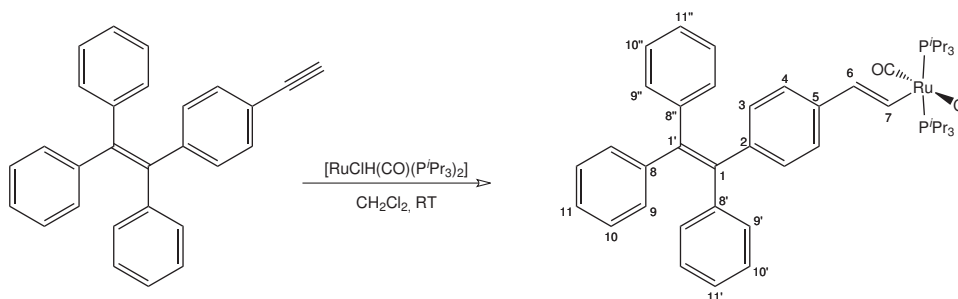
2,2 Hz, 2H, H_6), 2,69-2,77 (m, 12H, $P(CH(CH_3)_2)_3$), 1,29 (dd, $^3J_{H-P} = 13,4$ Hz, $^3J_{H-H} = 7,1$ Hz, 36H, $P(CH(CH_3)_2)_3$), 1,26 ppm (dd, $^3J_{H-P} = 13,3$ Hz, $^3J_{H-H} = 7,1$ Hz, 36H, $P(CH(CH_3)_2)_3$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 150,9 MHz): $\delta = 203,3$ (t, $^2J_{C-P} = 12,8$ Hz, CO), 151,7 (t, $^2J_{C_7-P} = 10,8$ Hz, C_7), 144,9 (s, C_8), 142,0 (s, C_1), 139,7 (s, C_2), 139,6 (s, $C_{1'}$), 137,4 (t, $^4J_{C_5-P} = 1,9$ Hz, C_5), 134,5 (t, $^3J_{C_6-P} = 3,2$ Hz, C_6), 131,6 (s, C_9), 131,6 (s, C_3), 127,8 (s, C_{10}), 126,2 (s, C_{11}), 123,3 (s, C_4), 24,8 (vt, $^1J_{C-P} = 9,8$ Hz, $P(CH(CH_3)_2)_3$), 20,1 (s, $P(CH(CH_3)_2)_3$), 19,9 ppm (s, $P(CH(CH_3)_2)_3$).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 121,5 MHz): $\delta = 38,6$ ppm (s).

Anal. Ber. für: $C_{68}H_{106}Cl_2O_2P_4Ru_2 \cdot CH_2Cl_2 \cdot CH_3OH$ ($M = 1352,51$ g·mol $^{-1}$): C: 57,21 %; H: 7,68 %; Gefunden: C: 57,17 %; H: 7,69 %.

6.3.6.4. $[RuCl(CO)(P^iPr_3)_2(1-(CH=CH-C_6H_4)-1',2,2'-(C_6H_5)_3(C=C))]$ – *KT-mono*



Zu einer Lösung von 0,140 g (0,288 mmol) $[RuClH(CO)(P^iPr_3)_2]$ in 5 mL CH_2Cl_2 wurden über eine Spritze 0,106 g (0,297 mmol) 1-(4-Ethynylphenyl)-1',2,2'-triphenylethen unter kräftigem Rühren schnell zugegeben. Die Mischung wurde weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt, am Vakuum auf 2 mL eingengt und mit 40 mL MeOH überschichtet. Ein Teil der entstandenen Kristalle wurde für die Kristallstrukturanalyse entnommen, die Übrigen wurden von den Lösungsmitteln abdekantiert und mit 5 mL MeOH gewaschen. Nach dem Trocknen am Vakuum wurden 0,197 g (0,234 mmol, 81,2 % Ausbeute) weinroter Prismen von *KT-mono* erhalten.

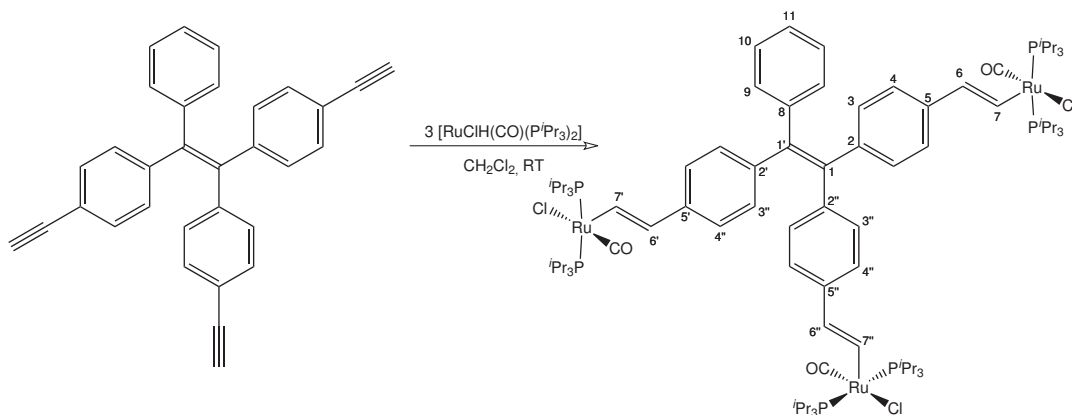
1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400,1 MHz): $\delta = 8,52$ (dt, $^3J_{H_7-H_6} = 13,4$ Hz, $^3J_{H_7-P} = 1,2$ Hz, 1H, H_7), 7,00-7,12 (m, 15H, $H_{9,10,11}$), 6,81 (d, $^3J_{H_3-H_4} = 8,2$ Hz, 2H, H_3), 6,76 (d, $^3J_{H_4-H_3} = 8,2$ Hz, 2H, H_4), 5,92 (dt, $^3J_{H_6-H_7} = 13,4$ Hz, $^4J_{H_6-P} = 2,2$ Hz, 1H, H_6), 2,68-2,80 (m, 6H, $P(CH(CH_3)_2)_3$), 1,30 (dd, $^3J_{H-P} = 13,3$ Hz, $^3J_{H-H} = 7,1$ Hz, 18H, $P(CH(CH_3)_2)_3$), 1,27 ppm (dd, $^3J_{H-P} = 13,2$ Hz, $^3J_{H-H} = 7,1$ Hz, 18H, $P(CH(CH_3)_2)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 100,6 MHz): $\delta = 203,3$ (t, $^2J_{\text{C-P}} = 13,1$ Hz, CO), 152,1 (t, $^2J_{\text{C}_7\text{-P}} = 10,9$ Hz, C_7), 144,5, 144,5, 144,5 (s, C_8), 141,7 (s, C_1), 140,5 (s, $\text{C}_{1'}$), 139,3 (s, C_2), 137,5 (t, $^4J_{\text{C}_5\text{-P}} = 2,1$ Hz, C_5), 134,4 (t, $^3J_{\text{C}_6\text{-P}} = 3,5$ Hz, C_6), 131,6, 131,6, 131,5 (s, C_9), 131,5 (s, C_3), 127,9, 127,9, 127,9 (s, C_{10}), 126,6, 126,5, 126,5 (s, C_{11}), 123,4 (s, C_4), 24,9 (vt, $^1J_{\text{C-P}} = 9,9$ Hz, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 20,1 (s, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 19,9 ppm (s, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 121,5 MHz): $\delta = 38,7$ ppm (s).

Anal. Ber. für: $\text{C}_{47}\text{H}_{63}\text{ClOP}_2\text{Ru}$ ($M = 842,74$ g·mol $^{-1}$): C: 67,01 %; H: 7,54 %; Gefunden: C: 65,31 %; H: 7,44 %.

6.3.6.5. $[\{\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\}_3(\mu_3\text{-1,1',2-(CH=CH-C}_6\text{H}_4)_3\text{-2'-(C}_6\text{H}_5)(\text{C}=\text{C}))]$ – *KT-tri*



In einem Schlenkrohr wurden 0,162 g (0,333 mmol) $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ in 5 mL CH_2Cl_2 tropfenweise mit einer Lösung von 0,049 g (0,121 mmol) 1,1',2-Tris(4-ethynylphenyl)-2'-phenylethen in 30 mL CH_2Cl_2 versetzt. Die Mischung wurde weitere 60 min bei Raumtemperatur gerührt und am Vakuum auf ca. 3 mL eingeeengt. Die dunkelrote Lösung wurde mit 35 mL MeOH überschichtet. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und zweimal mit je 5 mL MeOH gewaschen. Nach dem Trocknen am Vakuum wurde *KT-tri* in Form eines rostroten Pulvers in 65,6 % Ausbeute erhalten (0,136 g (0,073 mmol)).

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400,1 MHz): $\delta = 8,46$ (dt, $^3J_{\text{H}_7\text{-H}_6} = 13,3$ Hz, $^3J_{\text{H}_7\text{-P}} = 1,1$ Hz, 1H, H_7), 8,45 (dt, $^3J_{\text{H}_7\text{-H}_6} = 13,3$ Hz, $^3J_{\text{H}_7\text{-P}} = 1,1$ Hz, 1H, H_7), 8,44 (dt, $^3J_{\text{H}_7\text{-H}_6} = 13,3$ Hz, $^3J_{\text{H}_7\text{-P}} = 1,1$ Hz, 1H, H_7), 7,03-7,05 (m, 3H, $\text{H}_{10,11}$), 6,96-6,98 (m, 2H, H_9), 6,82 (d, $^3J_{\text{H}_3\text{-H}_4} = 8,5$ Hz, 2H, H_3), 6,78 (d, $^3J_{\text{H}_3\text{-H}_4} = 8,5$ Hz, 2H, H_3), 6,76 (d, $^3J_{\text{H}_3\text{-H}_4} = 8,5$ Hz, 2H, H_3), 6,74 (d, $^3J_{\text{H}_3\text{-H}_4} = 8,5$ Hz, 2H, H_3), 6,72 (d, $^3J_{\text{H}_3\text{-H}_4} = 8,5$ Hz, 2H,

H_3), 6,71 (d, $^3J_{H_3-H_4} = 8,5$ Hz, 2H, H_3), 5,92 (dt, $^3J_{H_6-H_7} = 13,3$ Hz, $^4J_{H_6-P} = 2,1$ Hz, 1H, H_6), 5,91 (dt, $^3J_{H_6-H_7} = 13,3$ Hz, $^4J_{H_6-P} = 2,1$ Hz, 1H, H_6), 5,88 (dt, $^3J_{H_6-H_7} = 12,3$ Hz, $^4J_{H_6-P} = 2,1$ Hz, 1H, H_6), 2,68-2,78 (m, 18H, P(CH(CH₃)₂)₃), 1,23-1,33 (m, 108H, P(CH(CH₃)₂)₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₂Cl₂, 100,6 MHz): $\delta = 203,4$ (t, $^2J_{\text{C-P}} = 12,7$ Hz, CO), 203,4 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 13,1$ Hz, CO), 203,4 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 13,0$ Hz, CO), 151,3 (t, $^2J_{\text{C}_7\text{-P}} = 10,8$ Hz, C₇), 151,2 (t, $^2J_{\text{C}_7\text{-P}} = 10,8$ Hz, C₇), 151,2 (t, $^2J_{\text{C}_7\text{-P}} = 10,7$ Hz, C₇), 145,4 (s, C₈), 140,8 (s, C₁), 140,4, 139,9, 139,9 (s, C₂), 139,7 (s, C_{1'}), 137,3 (t, $^4J_{\text{C}_5\text{-P}} = 2,1$ Hz, C₅), 137,2 (t, $^4J_{\text{C}_5\text{-P}} = 2,1$ Hz, C₅), 137,1 (t, $^4J_{\text{C}_5\text{-P}} = 2,1$ Hz, C₅), 134,7 (t, $^3J_{\text{C}_6\text{-P}} = 3,0$ Hz, C₆), 134,7 (t, $^3J_{\text{C}_6\text{-P}} = 2,9$ Hz, C₆), 134,5 (t, $^3J_{\text{C}_6\text{-P}} = 3,5$ Hz, C₆), 131,8 (s, C₉), 131,7, 131,5, 131,5 (s, C₃), 127,7 (s, C₁₀), 126,0 (s, C₁₁), 123,4, 123,4, 123,2 (s, C₄), 24,7-24,96 (m, P(CH(CH₃)₂)₃), 20,2, 20,2, 20,1 (s, P(CH(CH₃)₂)₃), 19,9, 19,9, 19,9 ppm (s, P(CH(CH₃)₂)₃).

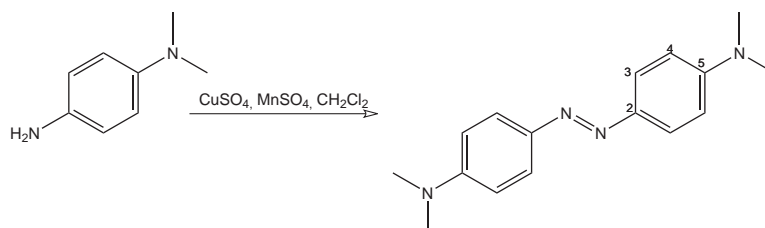
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₂Cl₂, 121,5 MHz): $\delta = 38,63$ (s, 1P), 38,57 ppm (s, 2P).

Anal. Ber. für: C₈₉H₁₄₉Cl₃O₃P₆Ru₃ (M = 1862,54 g·mol⁻¹): C: 57,39 %; H: 8,06 %; Gefunden: C: 57,36 %; H: 7,90 %.

6.4. Synthese der unterschiedlich substituierten Diphenyldiazen

6.4.1. Organische Diphenyldiazen

6.4.1.1. (E)-1,2-Bis(4-(dimethylamino)phenyl)diazen – AB-A₂



Die Darstellung wurde nach einer Vorschrift von Noureldin und Bellegarde für ähnliche Verbindungen durchgeführt.³⁰⁶ Eine Mischung aus 2,000 g (12,66 mmol) KMnO₄ und 2,000 g (8,01 mmol) CuSO₄ · 5 H₂O wurde mit einem Mörser intensiv verrieben bis eine homogene Mischung entstand. Diese Mischung wurde zu einer Lösung aus 0,545 g (4,00 mmol) N,N-Dimethyl-1,4-phenyldiamin in 40 mL trockenem CH₂Cl₂ unter Stickstoff gegeben und für 48 h gerührt. Die Lösung wurde über Celite filtriert und mit CH₂Cl₂

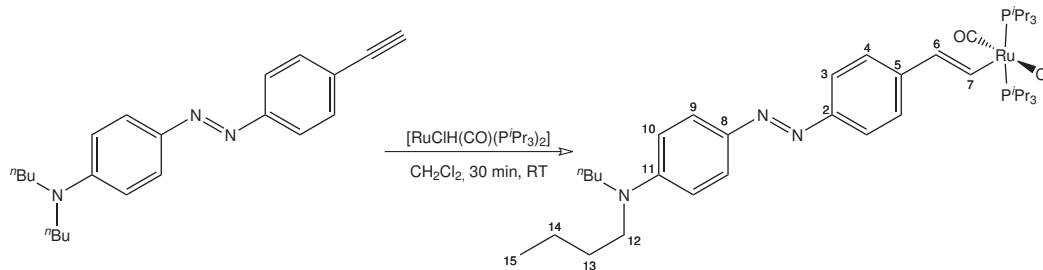
(3 x 20 mL) und Et₂O (3 x 20 mL) gewaschen. Nach dem Einengen zur Trockene wurde mit CH₂Cl₂ über SiO₂ chromatographiert. **AB-A₂** wurde als dunkelroter kristalliner Feststoff in 19,4 % Ausbeute (0,104 g, 0,39 mmol) isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃, 400,1 MHz): δ = 7,81 (d, ³J_{H-H} = 9,1 Hz, 4H, *H*_{3/4}), 6,76 (d, ³J_{H-H} = 9,1 Hz, 4H, *H*_{3/4}), 3,06 ppm (s, 12H, N(CH₃)₃).

lit⁴²⁴ 7,80 (d, 2H), 6,72 (d, 2H), 3,05 ppm (s, 6H).

6.4.2. Rutheniumvinyl-substituierte Diphenyldiazen

6.4.2.1. [RuCl(CO)(P^{*i*}Pr₃)₂((*E*)-(CH=CH-C₆H₄)-N=N-(C₆H₄-N^{*n*}Bu₂))] – **KA-VA**



N,N-Dimethyl-4-ethynyl-4'-azoanilin, (0,083 g, 0,401 mmol) und 0,191 g (0,393 mmol) [RuClH(CO)(P^{*i*}Pr₃)₂] wurden unter Rühren mit 20 mL CH₂Cl₂ versetzt und für 30 min gerührt. Die Lösung wurde auf ca. 1 mL eingengt und mit 35 mL MeOH überschichtet. Nach dem Vermischen der Phasen wurde ein Teil der Kristalle für die röntgenographische Untersuchung entnommen. Die Mutterlauge wurde von den übrigen Kristallen durch Abdekantieren entfernt. Nach dem zweimaligem Waschen mit 5 mL MeOH und dem Trocknen am Vakuum wurde **KA-VA** in 85,5 % Ausbeute (0,233 g, 0,366 mmol) erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 400,1 MHz): 9,23 (d, ³J_{H₇-H₆} = 13,3 Hz, 1H, *H*₇), 8,27 (d, ³J_{H₉-H₁₀} = 9,3 Hz, 2H, *H*₉), 8,18 (d, ³J_{H₃-H₄} = 9,4 Hz, 2H, *H*₃), 7,32 (d, ³J_{H₄-H₃} = 9,4 Hz, 2H, *H*₄), 6,58 (d, ³J_{H₁₀-H₉} = 9,3 Hz, 2H, *H*₁₀), 6,44 (dt, ³J_{H₆-H₇} = 13,3 Hz, ⁴J_{H₆-P} = 2,1 Hz, 1H, *H*₆), 2,56-2,65 (m, 6H, P(CH(CH₃)₂)₃), 1,17 (d, ³J_{H-P} = 13,4 Hz, 18H, P(CH(CH₃)₂)₃), 1,16 (d, ³J_{H-P} = 13,7 Hz, 18H, P(CH(CH₃)₂)₃), 2,94 (t, ³J_{H₁₂-H₁₃} = 7,5 Hz, 4H, *H*₁₂), 1,33 (tt, ³J_{H₁₃-H₁₂} = 7,5 Hz, ³J_{H₁₃-H₁₄} = 7,5 Hz, 4H, *H*₁₃), 1,07 (qt, ³J_{H₁₄-H₁₅} = 7,5 Hz, ³J_{H₁₄-H₁₃} = 7,5 Hz, 4H, *H*₁₄), 0,79 ppm (t, ³J_{H₁₅-H₁₄} = 7,5 Hz, 6H, *H*₁₅).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 150,9 MHz): δ = 203,6 (t, ²J_{CO-P} = 13,0 Hz, CO), 155,2 (t, ²J_{C₇-P} = 10,9 Hz, C₇), 151,1 (s, C₂), 150,1 (s, C₁₁), 144,6 (s, C₈), 139,9 (t, ²J_{C₅-P} = 2,0 Hz, C₅), 135,0 (t, ²J_{C₆-P} = 3,4 Hz, C₆), 125,5 (s, C₉), 124,6 (s, C₄), 123,8 (s, C₃),

111,6 (s, C_{10}), 50,9 (s, C_{12}), 29,7 (s, C_{13}), 24,8 (vt, $^1J_{C-P} = 9,8$ Hz, $P(CH(CH_3)_2)_3$), 20,4 (s, C_{14}), 20,0 (s, $P(CH(CH_3)_2)_3$), 19,8 (s, $P(CH(CH_3)_2)_3$), 14,1 ppm (s, C_{15}).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 121,5 MHz): $\delta = 39,2$ ppm (s).

Anal. Ber. für: $C_{41}H_{71}ClN_3OP_2Ru$ ($M = 819,48$ g·mol $^{-1}$): C: 60,09 %; H: 8,61 %; N: 5,13 %; *Gefunden*: C: 59,07 %; H: 8,38 %; N: 4,91 %.

A. Anhang

A.1. Rutheniumvinyl-substituierte Diphenylethene

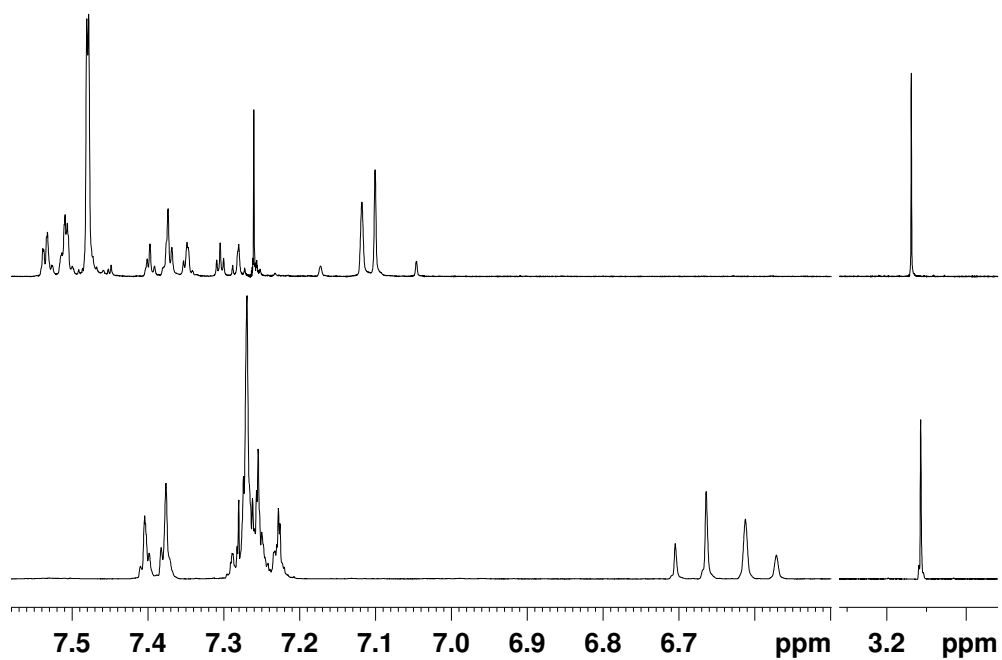
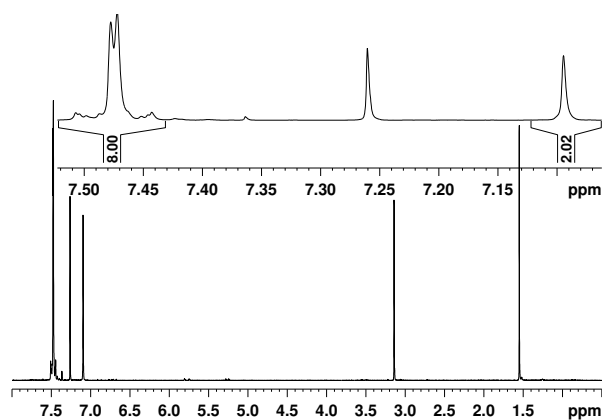


Abbildung A.1.: ^1H -NMR-Spektren von *E*-Mono (oben) und *Z*-Mono (unten).

Tabelle A.1.: Bindungs- und Torsionswinkel im Cyclohexenring von *KS-cyclo*.

Bindungsabstände					
Cyclohexen		<i>KS-cyclo</i>		<i>Z-Cyclo</i>	
d_{C1-C2}	1,335	$d_{C28-C29}$	1,334(5)	d_{C5-C40}	1,351(4)
d_{C2-C3}	1,504	$d_{C57-C29}$	1,520(5)	$d_{C28-C60}$	1,524(6)
d_{C3-C4}	1,515	$d_{C58-C57}$	1,532(13)	$d_{C59A-C60}$	1,577(13)
d_{C4-C5}	1,550	$d_{C59-C58}$	1,498(15)	$d_{C58A-C59A}$	1,53(2)
d_{C5-C6}	1,515	$d_{C60-C59}$	1,568(10)	$d_{C57-C58A}$	1,531(18)
d_{C6-C1}	1,504	$d_{C28-C60}$	1,524(6)	$d_{C57-C29}$	1,520(5)
Bindungswinkel					
Cyclohexen		<i>KS-cyclo</i>		<i>Z-Cyclo</i>	
$\angle C1-C2-C3$	123,5	$\angle C28-C29-C57$	121,6(4)	$\angle C29-C28-C60$	121,8(3)
$\angle C1-C2-C3$	123,5	$\angle C29-C28-C60$	121,8(3)	$\angle C28-C29-C57$	121,6(4)
$\angle C2-C3-C4$	112,1	$\angle C29-C57-C58$	113,9(5)	$\angle C28-C60-C59A$	109,6(7)
$\angle C3-C4-C5$	111,0	$\angle C57-C58-C59$	108,1(8)	$\angle C60-C59A-C58A$	105,2(12)
$\angle C4-C5-C6$	111,0	$\angle C58-C59-C60$	108,9(8)	$\angle C59A-C58A-C57$	105,1(11)
$\angle C5-C6-C1$	112,1	$\angle C59-C60-C28$	113,7(5)	$\angle C58A-C57-C29$	113,4(6)
Torsionswinkel					
Cyclohexen		<i>KS-cyclo</i>		<i>Z-Cyclo</i>	
$\angle C1-C2-C3-C4$	-15,2	$\angle C28-C29-C57-C58$	16,5(7)	$\angle C29-C28-C60-C59A$	-24,7(8)
$\angle C2-C3-C4-C5$	44,9	$\angle C29-C57-C58-C59$	-51,0(9)	$\angle C28-C60-C59A-C58A$	58,6(12)
$\angle C3-C4-C5-C6$	-60,2	$\angle C57-C58-C59-C60$	64,1(10)	$\angle C60-C59A-C58A-C57$	-72,4(13)
$\angle C4-C5-C6-C1$	44,9	$\angle C58-C59-C60-C28$	-44,8(10)	$\angle C59A-C58A-C57-C29$	52,5(12)
$\angle C5-C6-C1-C2$	-15,2	$\angle C59-C60-C28-C29$	10,2(7)	$\angle C58A-C57-C29-C28$	-18,4(9)
Torsionswinkel					
Cyclohexen		<i>KS-cyclo</i>		<i>Z-Cyclo</i>	
$\angle C1-C2-C3-C4$	-15,2	$\angle C28-C29-C57-C58$	16,5(7)	$\angle C29-C28-C60-C59A$	-24,7(8)
$\angle C2-C3-C4-C5$	44,9	$\angle C29-C57-C58-C59$	-51,0(9)	$\angle C28-C60-C59A-C58A$	58,6(12)
$\angle C3-C4-C5-C6$	-60,2	$\angle C57-C58-C59-C60$	64,1(10)	$\angle C60-C59A-C58A-C57$	-72,4(13)
$\angle C4-C5-C6-C1$	44,9	$\angle C58-C59-C60-C28$	-44,8(10)	$\angle C59A-C58A-C57-C29$	52,5(12)
$\angle C5-C6-C1-C2$	-15,2	$\angle C59-C60-C28-C29$	10,2(7)	$\angle C58A-C57-C29-C28$	-18,4(9)

Abbildung A.2.: ^1H -NMR-Spektrum von **E-St** bei 300 MHz.Tabelle A.2.: Durch *NLCF* ermittelte *UV/Vis/NIR* –Banden von **KS-mono**.

Data:	WNN02_E27				
Model:	GaussAmp				
χ^2	= 325574,69056				
R^2	= 0,99498				
y0	0 ± 0				
xc1	$70\,300 \pm 0$	w1	$11\,200 \pm 0$	A1	$252\,300 \pm 0$
xc2	$42\,200 \pm 0$	w2	1700 ± 0	A2	$10\,600 \pm 0$
xc3	$35\,800 \pm 0$	w3	2100 ± 0	A3	$11\,300 \pm 0$
xc4	$31\,600 \pm 0$	w4	1800 ± 0	A4	$11\,800 \pm 0$
xc5	$27\,600 \pm 0$	w5	1500 ± 0	A5	9400 ± 100
xc6	$23\,600 \pm 3300$	w6	700 ± 3000	A6	$2900 \pm 15\,700$
xc7	$22\,200 \pm 1700$	w7	700 ± 2600	A7	$7400 \pm 35\,000$
xc8	$20\,800 \pm 800$	w8	700 ± 1600	A8	$20\,300 \pm 60\,400$
xc9	$19\,500 \pm 0$	w9	700 ± 1100	A9	$28\,400 \pm 0$
xc10	$18\,100 \pm 0$	w10	700 ± 0	A10	$30\,000 \pm 0$
xc11	$16\,800 \pm 0$	w11	700 ± 0	A11	500 ± 900
xc12	$17\,300 \pm 4\,161\,900$	w12	$700 \pm 3\,214\,000$	A12	0 ± 0
xc13	$15\,600 \pm 1200$	w13	700 ± 1900	A13	800 ± 1200
xc14	$13\,900 \pm 300$	w14	700 ± 700	A14	2600 ± 1600
xc15	$12\,200 \pm 100$	w15	700 ± 200	A15	8700 ± 1400
xc16	$10\,400 \pm 100$	w16	700 ± 100	A16	$13\,900 \pm 900$
xc17	8700 ± 2100	w17	700 ± 900	A17	200 ± 400
xc18	$24\,900 \pm 0$	w18	700 ± 0	A18	500 ± 0

Tabelle A.3.: Durch *NLCF* ermittelte *UV/Vis/NIR* –Banden von ***KS-E***.

Data:	Data3_B				
Model:	GaussAmp				
Chi ²	= 104974,49878				
R ²	= 0,9982				
y0	−900 ± 0				
xc1	4800 ± 400	w1	400 ± 100	A1	11 500 ± 15 000
xc2	5500 ± 3300	w2	400 ± 1500	A2	6400 ± 79 400
xc3	6200 ± 3800	w3	400 ± 4200	A3	7100 ± 177 800
xc4	6900 ± 4100	w4	400 ± 8300	A4	4700 ± 225 200
xc5	7600 ± 13 700	w5	400 ± 10 800	A5	2200 ± 123 900
xc6	8300 ± 35 600	w6	400 ± 13 800	A6	400 ± 55 700
xc7	8200 ± 21 200	w7	1500 ± 7300	A7	2700 ± 26 700
xc8	13 400 ± 62 600	w8	600 ± 12 900	A8	9800 ± 2 700 900
xc9	14 600 ± 252 500	w9	600 ± 302 900	A9	7900 ± 48 648 900
xc10	15 700 ± 243 600	w10	600 ± 435 100	A10	10 100 ± 96 700 200
xc11	16 800 ± 257 300	w11	600 ± 135 800	A11	6600 ± 13 061 500
xc12	18 200 ± 1 147 800	w12	900 ± 568 500	A12	5100 ± 12 737 800
xc13	20 300 ± 1 300 000	w13	900 ± 1 402 000	A13	3000 ± 47 115 800
xc14	22 300 ± 173 700	w14	900 ± 239 800	A14	4900 ± 8 362 500

Tabelle A.4.: Durch *NLCF* ermittelte *UV/Vis/NIR* –Banden von ***KS-cyclo***.

Data:	Ox1FRIR_Ox1full				
Model:	GaussAmp				
Chi ²	= 108223,15858				
R ²	= 0,99914				
y0	0 ± 0				
xc14	4100 ± 0	w14	700 ± 100	A14	1400 ± 300
xc15	5600 ± 900	w15	1200 ± 200	A15	2400 ± 1900
xc16	10 600 ± 200	w16	400 ± 200	A16	800 ± 1600
xc17	11 400 ± 900	w17	600 ± 1200	A17	800 ± 3100
xc18	12 200 ± 1800	w18	1600 ± 3900	A18	4700 ± 39 100
xc19	19 800 ± 116 900	w19	2800 ± 39 000	A19	7000 ± 270 000
xc20	24 300 ± 1300	w20	1400 ± 2200	A20	4400 ± 47 700
xc21	31 000 ± 27 400	w21	4100 ± 135 100	A21	40 900 ± 4 891 800
xc22	8700 ± 10 900	w22	1500 ± 6400	A22	2100 ± 14 700

A.2. Unterschiedlich substituierte (*E*)-Diphenyldiazene

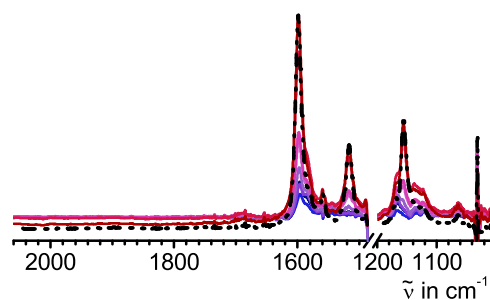


Abbildung A.3.: Änderung in den *IR*-Spektren bei der Reduktion der vollständig oxidierten Lösungen von **AB-A₂** in ClH₂CCH₂Cl / NBu₄PF₆ 0,2 mol·L⁻¹; die gestrichelte Linie entspricht dem Ausgangsspektrum vor Beginn der Elektrolyse.

Tabelle A.5.: ¹H-NMR -Daten der beiden Isomere von **AB-A₂**.

	<i>Z-AB-AE</i>			<i>E-AB-AE</i>		
	δ in ppm	M	³ <i>J_{H-H}</i> in Hz	δ in ppm	M	³ <i>J_{H-H}</i> in Hz
<i>H</i> ₁	7,46	dm	8,5	7,82	dm	9,3
<i>H</i> ₂	6,97	dm	9,3	7,77	dm	8,7
<i>H</i> ₃	6,86	dm	8,6	7,58	dm	8,6
<i>H</i> ₄	6,42	dm	9,3	6,71	dm	9,3
<i>H</i> ₅	3,25	m		3,38	m	
<i>H</i> ₆	3,14	m		3,25	m	
<i>H</i> ₇	1,54	vq	7,7	1,63	vq	7,7
<i>H</i> ₈	1,33	qt	7,5	1,39	qt	7,5
			7,4			7,3
<i>H</i> ₉	0,94	t	7,3	0,98	t	7,4

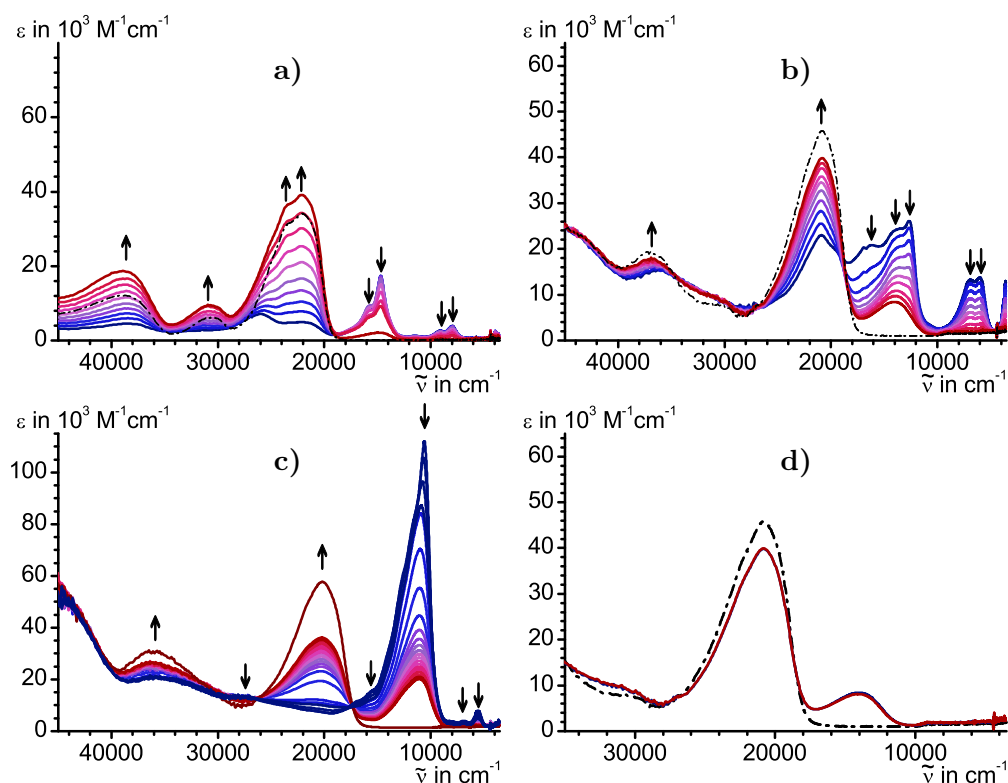


Abbildung A.4.: Änderung in den UV/Vis/NIR-Spektren bei der Reduktion der vollständig oxidierten Lösungen von **AB-A₂** (a) und **KA-VA** (b). Beim Verlauf der Rückreduktion von **KA-V₂** (c) entspricht der Zeitabstand zwischen den Spektren 27,7 s, das Endspektrum wurde nach 37 min 13 s gemessen; gestrichelte Spektren zeigen das Ausgangsspektrum vor Beginn der Spektroelektrochemie; (d): Vergleich der Spektren der Neutralverbindung von **KA-VA** vor, nach Durchlaufen eines und nach Durchlaufen zweier Zyklen.

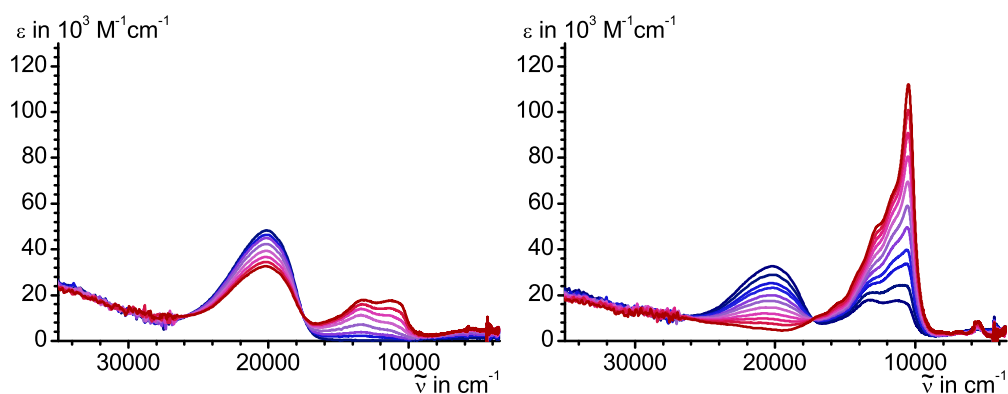


Abbildung A.5.: Änderung der UV/Vis/NIR-Spektren bei der Oxidation der **KA-V₂** (korrekte Skalierung der der Bande bei 10 500 cm^{-1}).

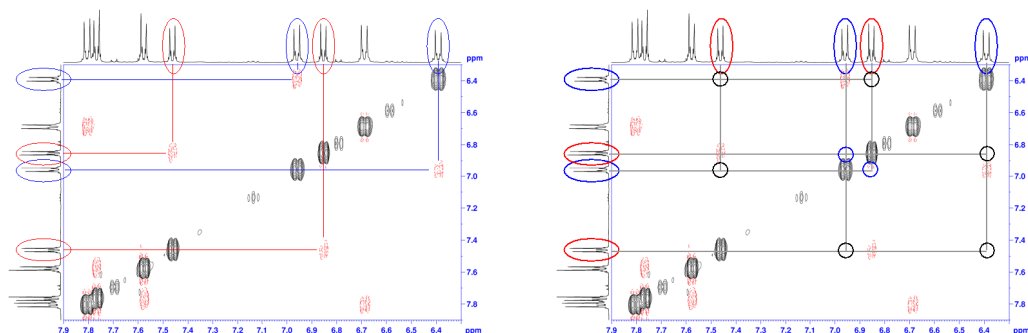


Abbildung A.6.: NOESY-Spektren des photostationären Zustands von *E*-**AB-AE** und *Z*-**AB-AE** und Zuordnung der beobachteten Signale; Zuordnung s. Tab. A.5 auf Seite 365.

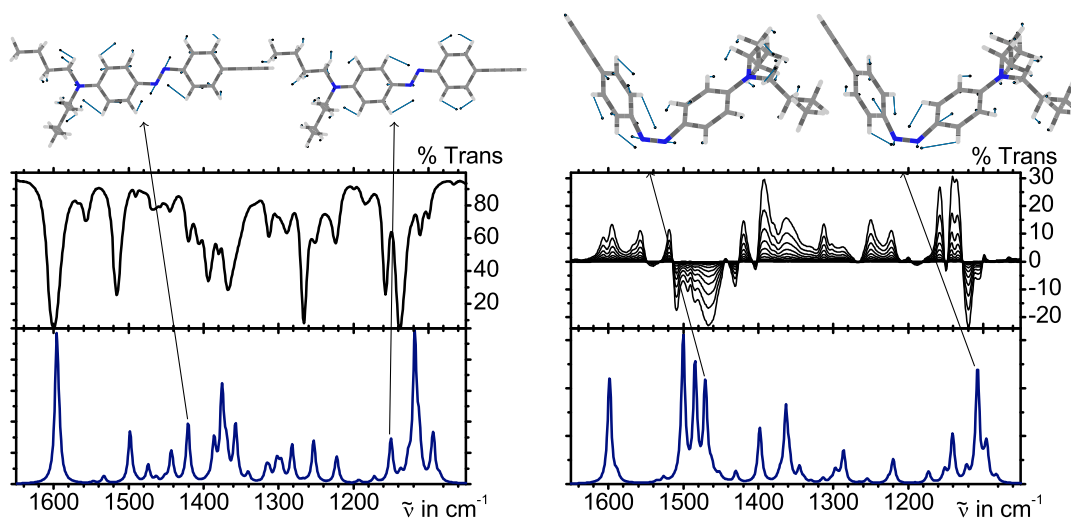


Abbildung A.7.: Vergleich von experimentellen (*oben*) und *B3LYP/6-311G(d,p)/PCM*-berechneten *IR*-Spektren (*blau, unten*) von *E*-**AB-AE**; über dem Graphen sind die Vektordarstellungen der *IR*-aktiven Schwingungen abgebildet, welche zur Auswertung der kinetischen Messungen herangezogen wurden.

Tabelle A.6.: Orbitalkoeffizienten der mittels *PBE1PBE/6-31G(d)/PCM* berechneten Dikationen von ***AB-A₂***.^{vi}

Dikation-Singulett											
MO	L+6	L+5	L+4	L+3	L+2	L+1	L	H	H-1	H-2	H-3
eV	1,72	-0,49	-0,97	-1,47	-1,54	-4,19	-4,89	-8,10	-8,22	-9,32	-9,34
Azo	1	19	10	0	0	32	29	25	40	0	0
Phenyl	69	73	80	99	98	50	52	42	36	100	99
Amino	31	8	10	1	1	17	19	33	25	0	0
Dikation-Triplett											
Alpha MO	L+5	L+4	L+3	L+2	L+1	L	H	H-1	H-2	H-3	H-4
eV	1,65	-0,48	-1,36	-1,68	-1,69	-3,61	-7,52	-8,28	-8,65	-9,19	-9,21
Azo	1	29	3	0	0	48	9	56	31	0	2
Phenyl1	27	33	45	22	76	23	33	17	21	31	67
Phenyl2	38	33	45	76	23	23	34	15	21	68	30
Amino1	14	2	4	0	1	3	12	6	14	0	0
Amino2	19	2	4	1	0	3	12	6	14	0	0
Beta MO	L+7	L+6	L+5	L+4	L+3	L+2	L+1	L	H	H-1	H-2
eV	1,72	0,02	-0,75	-1,39	-1,40	-3,11	-5,07	-5,78	-8,09	-8,96	-8,99
Azo	1	26	3	0	0	47	4	19	70	0	2
Phenyl1	28	32	43	5	93	19	26	22	12	37	61
Phenyl2	35	33	42	93	6	19	27	22	12	62	36
Amino1	16	4	6	0	1	8	21	19	3	0	0
Amino2	20	4	6	1	0	7	22	18	3	0	0

Tabelle A.7.: Orbitalkoeffizienten der mittels *PBE1PBE/6–31G(d)/PCM* berechneten Dikationen von **KA-VA**^{(Me)_{vi}}

Dikation-Singulett											
MO	L+6	L+5	L+4	L+3	L+2	L+1	L	H	H-1	H-2	H-3
eV	-1,05	-1,16	-1,17	-1,70	-2,62	-3,58	-5,12	-7,13	-7,68	-7,86	-7,90
Azo	1	0	0	10	0	28	9	14	1	68	9
Phenyl-Amin	8	0	88	15	0	24	23	21	1	10	1
Phenyl-Vinyl	89	0	9	32	1	22	26	16	1	9	1
Amino	0	0	1	2	0	8	10	14	1	1	0
Vinyl	1	0	1	31	15	11	17	13	2	1	3
Ru	1	48	0	8	50	6	11	11	25	6	43
Liganden	0	51	0	2	34	2	4	10	69	5	42

Dikation-Triplett											
Alpha MO	L+5	L+4	L+3	L+2	L+1	L	H	H-1	H-2	H-3	H-4
eV	-1,09	-1,22	-1,47	-1,73	-2,67	-3,42	-6,81	-7,64	-7,83	-7,92	-7,96
Azo	1	0	0	5	0	41	7	4	61	0	23
Phenyl-Amin	1	0	94	23	0	24	13	8	12	0	26
Phenyl-Vinyl	96	0	2	28	1	23	34	3	9	0	7
Amino	0	0	1	2	0	3	4	3	2	0	12
Vinyl	1	0	2	34	16	6	21	1	2	3	6
Ru	1	47	0	7	50	2	11	15	6	46	13
Liganden	0	52	0	1	33	1	10	65	9	50	13

Beta MO	L+7	L+6	L+5	L+4	L+3	L+2	L+1	L	H	H-1	H-2
eV	-0,89	-1,07	-1,12	-1,27	-2,59	-3,04	-4,68	-5,49	-7,60	-7,79	-7,80
Azo	1	0	3	4	0	37	3	12	0	69	10
Phenyl-Amin	2	0	59	55	0	18	14	34	0	9	1
Phenyl-Vinyl	92	0	20	20	1	22	17	9	1	9	2
Amino	0	0	3	1	0	7	10	27	0	1	0
Vinyl	2	0	12	15	15	8	25	7	1	0	3
Ru	2	49	3	4	51	6	24	8	25	6	44
Liganden	1	50	1	1	32	2	7	3	71	6	39

Tabelle A.8.: Orbitalkoeffizienten des mittels *PBE1PBE/6–31G(d)/PCM* berechneten symmetrischen Radikalkations von $\mathbf{KA-V}_2^{(Me).vi}$

Neutral											
MO	L+5	L+4	L+3	L+2	L+1	L	H	H-1	H-2	H-3	H-4
eV	0,06	0,06	-0,34	-1,39	-1,40	-2,12	-5,16	-5,69	-6,37	-6,54	-6,54
Azo	0	0	2	0	0	39	5	5	80	0	0
Phenyl	0	0	58	1	1	46	38	21	20	0	0
Vinyl	0	0	32	12	12	10	32	36	0	4	4
Ru	63	62	8	58	58	4	22	34	0	61	61
Liganden	36	36	0	29	29	0	4	4	0	34	34
Radikalkation											
Alpha MO	L+5	L+4	L+3	L+2	L+1	L	H	H-1	H-2	H-3	H-4
eV	-0,45	-0,49	-1,23	-1,90	-1,90	-2,92	-5,78	-6,45	-6,96	-7,08	-7,08
Azo	0	1	2	0	0	34	6	5	80	0	0
Phenyl-1	0	49	26	0	0	24	21	11	10	0	0
Phenyl-2	0	49	26	0	0	24	21	11	10	0	0
Vinyl-1	0	0	18	6	7	7	14	17	0	0	0
Vinyl-2	0	0	18	7	6	7	14	17	0	0	0
Ru-1	25	0	4	27	28	2	9	15	0	14	16
Ru-2	25	0	4	28	27	2	9	15	0	15	14
Liganden-1	24	0	0	15	16	1	3	5	0	34	36
Liganden-2	24	0	0	16	15	1	3	5	0	37	34
Beta MO	L+6	L+5	L+4	L+3	L+2	L+1	L	H	H-1	H-2	H-3
eV	-0,41	-0,41	-0,94	-1,86	-1,86	-2,77	-4,49	-5,79	-6,96	-7,03	-7,04
Azo	0	0	3	0	0	31	5	10	80	0	0
Phenyl-1	0	0	27	0	0	22	20	13	10	0	0
Phenyl-2	0	0	27	0	0	22	20	13	10	0	0
Vinyl-1	0	0	16	6	7	8	15	15	0	0	0
Vinyl-2	0	0	16	7	6	8	15	15	0	0	0
Ru-1	26	26	5	27	29	4	10	13	0	15	15
Ru-2	26	26	5	29	27	4	10	13	0	16	14
Liganden-1	24	24	0	16	16	1	2	3	0	34	36
Liganden-2	24	24	0	16	16	1	2	3	0	35	34

Tabelle A.9.: Orbitalkoeffizienten der mittels *PBE1PBE/6-31G(d)/PCM* berechneten Dikationen von $\mathbf{KA-V}_2^{(Me),vi}$

Dikation-Singulett											
MO	L+6	L+5	L+4	L+3	L+2	L+1	L	H	H-1	H-2	H-3
eV	-0,97	-0,98	-1,78	-2,40	-2,40	-3,55	-4,96	-6,62	-7,49	-7,53	-7,59
Azo	0	20	4	0	0	25	8	12	6	0	64
Phenyl	0	28	50	1	1	42	42	29	4	0	18
Vinyl	0	38	34	15	15	20	28	26	2	2	2
Ru	48	10	10	51	51	10	16	22	20	27	8
Liganden	50	2	2	33	33	4	6	10	67	69	8
Dikation-Triplett											
Alpha MO	L+5	L+4	L+3	L+2	L+1	L	H	H-1	H-2	H-3	H-4
eV	-1,13	-1,13	-1,86	-2,55	-2,55	-3,27	-6,53	-7,19	-7,52	-7,60	-7,66
Azo	0	0	2	0	0	36	6	4	80	1	1
Phenyl	0	0	66	17	1	51	60	38	20	3	6
Vinyl	0	0	43	16	16	14	24	28	0	2	4
Ru	47	0	5	50	1	2	6	9	0	11	13
Liganden	52	53	2	32	32	2	8	24	0	75	64
Beta MO	L+7	L+6	L+5	L+4	L+3	L+2	L+1	L	H	H-1	H-2
eV	-1,00	-1,00	-1,41	-2,47	-2,48	-2,99	-4,52	-5,03	-7,48	-7,52	-7,53
Azo	0	0	2	0	0	34	2	9	79	2	0
Phenyl	0	0	54	1	1	38	26	24	20	6	0
Vinyl	0	0	32	15	15	14	34	31	0	2	0
Ru	49	49	10	52	52	10	30	28	0	22	26
Liganden	51	51	2	32	33	2	8	8	0	69	72

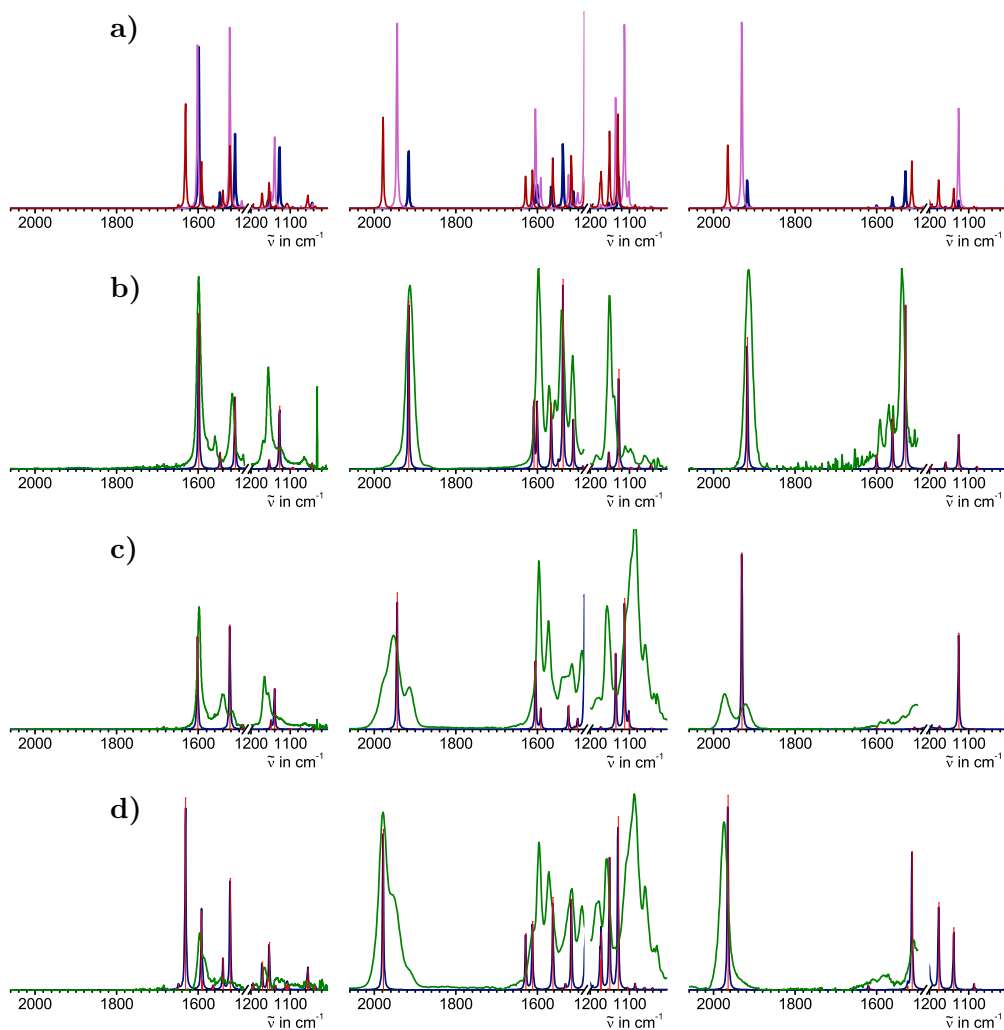


Abbildung A.8.: Berechnete (blau, bzw. Übergänge rot) und experimentelle (grün) *IR*-Spektren von *AB-A₂* (*links*), *KA-VA* (*Mitte*) und *KA-V₂* (*rechts*); **a)**: Vergleich der berechneten Spektren für die verschiedenen Oxidationszustände; **b)**: Neutralverbindungen; **c)**: Radikalkationen; **d)**: Dikationen (Singulett-Zustände)

Tabelle A.10.: Mithilfe von *PBE1PBE/6-31G(d)/PCM* berechnete Zusammensetzung der elektronischen Übergänge von **AB-A₂** in seinen drei Oxidationszuständen.

Neutral				
$\tilde{\nu}$	λ	f	Zusammensetzung in %	
22800	439	0,0005	H-2→L	99
23000	435	1,4458	H →L	100
34800	288	0,0658	H →L+1	69
38800	258	0,2016	H-3→L	26
			H →L+1	26
Radikalkation				
10100	994	0,4948	β -H → β -L	90
			α -H → α -L	9
11200	889	0,0001	β -H-1→ β -L	99
18700	534	1,1846	α -H → α -L	85
			β -H → β -L	7
33700	296	0,0848	α -H → α -L+1	67
			β -H-2→ β -L+1	14
38200	262	0,0626	β -H-2→ β -L+1	42
			α -H-3→ α -L	33
			β -H → β -L+3	16
40200	249	0,0708	β -H → β -L+3	58
			β -H-2→ β -L+1	18
			α -H → α -L+1	9
Dikation				
19800	505	0,3980	H →L	81
			H-1→L+1	17
20700	483	0,0032	H-1→L	74
			H →L+1	23
25400	393	1,5520	H-1→L+1	79
			H →L	18
27900	358	0,0954	H-2→L	93
			H-3→L+1	5
31200	321	0,0933	H →L+1	61
			H-4→L	19
			H-1→L	13
34200	293	0,0939	H-4→L	60
			H-2→L+1	19
			H-1→L	9
			H →L+1	7
			H-3→L	5

Tabelle A.1.1.: Mithilfe von $PBE1PBE/6-31G(d)/PCM$ berechnete Zusammensetzung der elektronischen Übergänge von **KA-VA** in seinen drei Oxidationszuständen.

Neutral						
$\tilde{\nu}$	λ	f	Zusammensetzung in %			
20600	486	0,0062	H \rightarrow L+1	65	H-1 \rightarrow L+1	27
21600	464	1,8135	H \rightarrow L	99		
21800	459	0,0001	H-2 \rightarrow L	97		
38100	263	0,2142	H \rightarrow L+4	49	H-7 \rightarrow L	26
38900	257	0,0651	H \rightarrow L+5	40	H-6 \rightarrow L	15
					H \rightarrow L+7	19
					H-8 \rightarrow L	12
					H-7 \rightarrow L	7
40200	249	0,0473	H-4 \rightarrow L+3	58	H \rightarrow L+3	6
					H-4 \rightarrow L+6	5
					H-8 \rightarrow L+3	5
Radikalkation						
8100	1227	0,7334	β -H \rightarrow β -L	93	α -H \rightarrow α -L	6
11500	867	0,0001	β -H-1 \rightarrow β -L	96	β -H-1 \rightarrow β -L+1	2
14800	677	0,0046	β -H-2 \rightarrow β -L	94	β -H-2 \rightarrow β -L+1	2
16100	622	0,2967	α -H-2 \rightarrow α -L	46	α -H \rightarrow α -L	19
16300	614	0,8048	α -H \rightarrow α -L	51	α -H-2 \rightarrow α -L	17
18100	553	0,1246	β -H-4 \rightarrow β -L	65	α -H-1 \rightarrow α -L	12
19800	505	0,1822	β -H \rightarrow β -L+1	55	β -H-4 \rightarrow β -L	19
29400	340	0,0622	β -H-4 \rightarrow β -L+1	25	α -H \rightarrow α -L+2	15
					α -H-8 \rightarrow α -L	9
					β -H-9 \rightarrow β -L	8
Dikation						
13400	749	0,0735	H-2 \rightarrow L	82	H-3 \rightarrow L	7
14300	701	0,6013	H-1 \rightarrow L	58	H \rightarrow L	6
15900	630	1,8389	H \rightarrow L	62	H-1 \rightarrow L	34
23800	420	0,0384	H-2 \rightarrow L+1	41	H-5 \rightarrow L	35
36200	276	0,0394	H-6 \rightarrow L+1	45	H-5 \rightarrow L+1	28
39100	256	0,0620	H-1 \rightarrow L+5	53	H-2 \rightarrow L+2	13
					H-4 \rightarrow L+5	10
					H-17 \rightarrow L	11
					H-6 \rightarrow L	12
					H-13 \rightarrow L	10

Tabelle A.12.: Mithilfe von *PBE1PBE/6-31G(d)/PCM* berechnete Zusammensetzung der elektronischen Übergänge von **KA-V₂** in seinen drei Oxidationszuständen.

Neutral				
$\tilde{\nu}$	λ	f	Zusammensetzung in %	
20100	497	2,0669	H \rightarrow L	3
20900	479	0,0067	H-1 \rightarrow L+1	58
20900	478	0,0076	H \rightarrow L+2	31
21100	475	0,0682	H-2 \rightarrow L	94
34200	293	0,1317	H-7 \rightarrow L	92
37800	265	0,2403	H \rightarrow L+6	63
38500	260	0,1671	H-1 \rightarrow L+3	58
38900	257	0,0873	H \rightarrow L+12	24
			H-11 \rightarrow L	5
			H \rightarrow L+12	7
			H-11 \rightarrow L	5
			H-1 \rightarrow L+11	11
			H-3 \rightarrow L+5	10
Radikalkation				
6300	1598	1,0360	β -H \rightarrow β -L	96
11800	848	0,0001	β -H-1 \rightarrow β -L	98
14800	677	0,1397	β -H-3 \rightarrow β -L	88
15100	663	1,3892	α -H \rightarrow α -L	78
26000	385	0,1419	β -H-6 \rightarrow β -L+1	44
			α -H-7 \rightarrow α -L	24
			α -H \rightarrow α -L	5
Radikalkation - unsymmetrisch				
6300	1598	1,0340	β -H \rightarrow β -L	96
11800	846	0,0001	β -H-1 \rightarrow β -L	98
14700	683	0,0422	β -H-3 \rightarrow β -L	91
14800	674	0,2429	β -H-2 \rightarrow β -L	78
15000	665	1,0610	α -H \rightarrow α -L	61
15400	650	0,1523	α -H-2 \rightarrow α -L	55
26000	385	0,1421	α -H-7 \rightarrow α -L	24
			β -H-6 \rightarrow β -L+1	44
			α -H \rightarrow β -L	5
Dikation				
12700	790	3,0594	H \rightarrow L	100
15600	641	0,1330	H-2 \rightarrow L	92
28800	347	0,0475	H-5 \rightarrow L+2	23
34900	287	0,0778	H-10 \rightarrow L+1	58
36300	276	0,0639	H-7 \rightarrow L+2	25
			H-2 \rightarrow L	2
			H \rightarrow L	3
			H-1 \rightarrow L+1	2
			H-4 \rightarrow L+3	59
			H \rightarrow L+4	35
			H-13 \rightarrow L	2
			H-8 \rightarrow L+3	14
			H-7 \rightarrow L+3	12

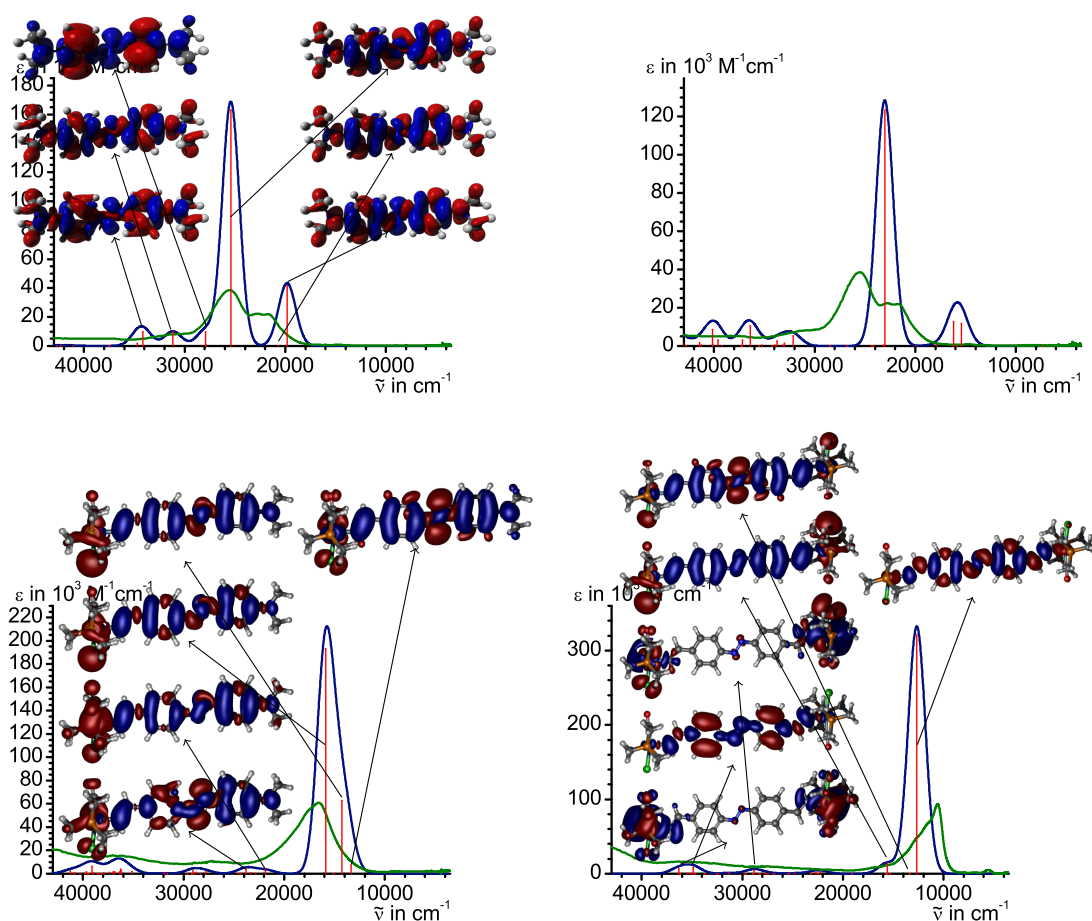


Abbildung A.9.: Berechnete (blau, bzw. Übergänge rot) und experimentelle (grün) UV/Vis/NIR-Spektren der Dikationen von $[\mathbf{AB-A_2}]^{2+}$ (a), $[\mathbf{KA-VA}]^{2+}$ (c) und $[\mathbf{KA-V_2}]^{2+}$ (d). Die Visualisierung der Differenz der Elektronendichte zwischen Grundzustand (rot) und angeregtem Zustand (blau) ist für die wichtigsten Zustände oberhalb des Graphen gegeben. Zusätzlich ist in (b) das berechnete Spektrum des Triplett-Zustandes der zweifach oxidierten Spezies von $\mathbf{AB-A_2}$ dargestellt.

A.3. Kristallstrukturdaten

Die vollständigen Strukturdaten, wie Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkel der Verbindungen sind elektronisch in der Datenbank des Cambridge Crystallographic Data Centres (CCDC) in Form von .cif- und checkcif.pdf-Dateien hinterlegt. Die Strukturdaten der jeweiligen Verbindungen können anhand ihrer spezifischen Nummer abgerufen werden, welche Tab. A.13 auf der nächsten Seite zu entnehmen sind.

Tabelle A.13.: Strukturparameter der Verbindungen.

Verbindung	Diphenylethene		
	<i>KS-mono</i>	<i>KS-E</i>	<i>KS-Z</i>
CSD-Nummer	885713	885717	885716
Summenformel	C ₃₅ H ₅₅ ClOP ₂ Ru	C ₆₀ H ₉₈ Cl ₁₀ D ₈ O ₂ P ₄ Ru ₂	C ₆₂ H ₁₁₈ Cl ₆ O ₆ P ₄ Ru ₂
M [g mol ⁻¹]	690,25	1548,02	1498,28
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ (No. 14)	<i>P</i> 1 (No. 2)	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 9,9906(9) Å <i>b</i> = 16,1232(13) Å <i>c</i> = 10,7986(10) Å <i>β</i> = 98,644(10)°	<i>a</i> = 8,5746(3) Å <i>b</i> = 13,0717(4) Å <i>c</i> = 17,0751(5) Å <i>α</i> = 78,873(3)° <i>β</i> = 85,168(3)° <i>γ</i> = 77,155(3)°	<i>a</i> = 25,6092(6) Å <i>b</i> = 8,5106(3) Å <i>c</i> = 33,7793(9) Å <i>β</i> = 99,773(2)°
Zellvolumen [Å ³]	1719,7(3)	1829,18(10)	7255,4(4)
Z	2	1	4
<i>D</i> _{calc} [g m ⁻³]	1,333	1,405	1,372
Absorptionskoeff. [mm ⁻¹]	0,652	7,82	6,585
Temperatur [K]	123(1)	123(1)	123(1)
Messgrenzen <i>θ</i> _{min} bis <i>θ</i> _{max}	2,06° bis 26,90°	2,64° bis 62,19°	2,65° bis 62,34°
Messbereich	-12 < <i>h</i> < 12 -20 < <i>k</i> < 20 -13 < <i>l</i> < 13	-9 < <i>h</i> < 9 -14 < <i>k</i> < 12 -19 < <i>l</i> < 19	-17 < <i>h</i> < 29 -9 < <i>k</i> < 8 -38 < <i>l</i> < 34
Zahl der Reflexe / davon einzigartig (> 2σ(<i>I</i>))	27173 / 6970 [<i>R</i> _{int} = 0,0298]	25899 / 4433 [<i>R</i> _{int} = 0,0382]	10928 / 4742 [<i>R</i> _{int} = 0,0278]
Daten / Restraints / Parameter	7381 / 1 / 373 <i>R</i> ₁ = 0,0220 <i>wR</i> ₂ = 0,0530	5682 / 0 / 362 <i>R</i> ₁ = 0,0395 <i>wR</i> ₂ = 0,0991	11967 / 30 / 648 <i>R</i> ₁ = 0,0530 <i>wR</i> ₂ = 0,1571
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0238 <i>wR</i> ₂ = 0,0532	<i>R</i> ₁ = 0,0503 <i>wR</i> ₂ = 0,1024	<i>R</i> ₁ = 0,0582 <i>wR</i> ₂ = 0,1642
Goof (alle Daten)	1,056	0,996	1,071
Max. and Min. Resd. Dens. [eÅ]	0,676 und -0,220	1,352 und -1,173	1,384 und -0,760
			0,817 und -0,735

Tabelle A.13.: Strukturparameter der Verbindungen (Fortsetzung).

Verbindung	Diphenylethene		Diphenyldiazene		Tetraphenylethene	
	<i>Z-St-Br</i>	<i>Z-Cyclo</i>	<i>KA-VA</i>	<i>KT-mono</i>	<i>KT-E</i>	
CSD-Nummer	885712	885714	953974	953908	953907	
Summenformel	$C_{14}H_{10}Br_2$	$C_{22}H_{18}$	$C_{41}H_{70}ClN_3OP_2Ru$	$C_{47}H_{63}ClOP_2Ru$	$C_{74}H_{118}Cl_{14}O_2P_4Ru_2$	
M [g mol ⁻¹]	338,02	282,36	819,46	842,43	1862,00	
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin	Orthorhombisch	Monoklin	Triklin	
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P\bar{1}$ (No. 2)	$Pnma$	$P2_1$ (No. 14)	$P\bar{1}$ (No. 2)	
Gitterkonstanten	$a = 5,8813(2) \text{ \AA}$ $b = 7,4818(2) \text{ \AA}$ $c = 27,4863(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 9,2604(11) \text{ \AA}$ $b = 9,6988(12) \text{ \AA}$ $c = 10,6668(14) \text{ \AA}$ $\alpha = 96,074(15)^\circ$ $\beta = 114,763(14)^\circ$ $\gamma = 107,175(14)^\circ$	$a = 21,01610(10) \text{ \AA}$ $b = 14,02310(10) \text{ \AA}$ $c = 14,98460(10) \text{ \AA}$ $\beta = 90,00^\circ$	$a = 24,8807(14) \text{ \AA}$ $b = 10,2035(8) \text{ \AA}$ $c = 19,3330(11) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 112,131(6)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 9,0424(10) \text{ \AA}$ $b = 12,1012(13) \text{ \AA}$ $c = 21,861(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 82,239(12) \text{ \AA}$ $\beta = 80,760(12) \text{ \AA}$ $\gamma = 72,433(12) \text{ \AA}$	
Zellvolumen [\AA^3]	1209,47(6)	801,6(2)	4416,12(5)	4546,5(5)	2241,4(4)	
Z	4	2	4	4	1	
D_{calc} [g m ⁻³]	1,856	1,17	1,233	1,231	1,380	
Absorptionskoeff. [mm ⁻¹]	8,223	0,066	4,353	0,506	0,866	
Temperatur [K]	123(1)	123(1)	123(2)	297(1)	123(1)	
Messgrenzen θ_{min} bis θ_{max}	3,22° bis 62,17°	2,28° bis 26,92°	3,62° bis 66,60°	1,77° bis 25,28°	2,4° bis 25,9°	
Messbereich	$-6 < h < 5$ $-8 < k < 4$ $-22 < l < 30$	$-11 < h < 11$ $-12 < k < 12$ $-13 < l < 13$	$-24 < h < 24$ $-16 < k < 16$ $-17 < l < 13$	$-29 < h < 29$ $-12 < k < 12$ $-23 < l < 23$	$-11 < h < 11$ $-14 < k < 14$ $-26 < l < 26$	
Zahl der Reflexe /	2367 /	10413 /	3993 /	7761 /	23321 /	
davon einzigartig ($> 2\sigma(I)$)	1207 [$R_{int} = 0,0202$]	2287 [$R_{int} = 0,0267$]	3525 [$R_{int} = 0,0252$]	5401 [$R_{int} = 0,0435$]	8111 [$R_{int} = 0,022$]	
Daten / Restraints /						
Parameter	1503 / 0 / 145	3235 / 0 / 199	3993 / 0 / 289	7761 / 0 / 469	8111 / 0 / 433	
$R_i(I > 2\sigma(I))$	$R_1 = 0,0273$ $wR_2 = 0,0517$	$R_1 = 0,0770$ $wR_2 = 0,1913$	$R_1 = 0,0672$ $wR_2 = 0,1982$	$R_1 = 0,0345$ $wR_2 = 0,0705$	$R_1 = 0,0317$ $wR_2 = 0,0864$	
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0363$ $wR_2 = 0,0529$	$R_1 = 0,0996$ $wR_2 = 0,2048$	$R_1 = 0,0725$ $wR_2 = 0,2042$	$R_1 = 0,0556$ $wR_2 = 0,0750$	$R_1 = 0,0366$ $wR_2 = 0,0885$	
Goof (alle Daten)	0,907	1,046	1,063	0,876	1,033	
Max. and Min.						
Resd. Dens. [$e\text{\AA}$]	0,450 und -0,378	1,168 und -0,640	1,548 und -0,696	0,516 und -0,168	-0,50 und 1,49	

Literaturverzeichnis

- [1] Torres, M.; Vegas, A.; Santos, A.; Ros, J. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *309*, 169–177, doi:10.1016/S0022-328X(00)99582-2.
- [2] Werner, H.; Esteruelas, M. A.; Otto, H. *Organometallics* **1986**, *5*, 2295–2299, doi:10.1021/om00142a019.
- [3] Esteruelas, M.; Werner, H. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, 221–231, doi:10.1016/0022-328X(86)80134-6.
- [4] López, J.; Romero, A.; Santos, A.; Vegas, A.; Echavarren, A. M.; Noheda, P. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *373*, 249–258, doi:10.1016/0022-328X(89)85051-X.
- [5] Romero, A.; Santos, A.; López, J.; Echavarren, A. M. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, 219–223, doi:10.1016/0022-328X(90)80176-Z.
- [6] Maurer, J.; Linseis, M.; Sarkar, B.; Schwederski, B.; Niemeyer, M.; Kaim, W.; Zálaiš, S.; Anson, C.; Zabel, M.; Winter, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 259–268, doi:10.1021/ja075547t.
- [7] Esteruelas, M. A.; Herrero, J.; Oro, L. A. *Organometallics* **1993**, *12*, 2377–2379, doi:10.1021/om00030a057.
- [8] Werner, H.; Meyer, U.; Peters, K.; Schnering, H. G. v. *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2097–2107, doi:10.1002/cber.19891221109.
- [9] Marchenko, A. V.; Gérard, H.; Eisenstein, O.; Caulton, K. G. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 1244–1255, doi:10.1039/b103815j.
- [10] Marciniak, B.; Dudziec, B.; Kownacki, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8180–8184, doi:10.1002/anie.200603582.
- [11] Marciniak, B.; Ławicka, H.; Dudziec, B. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 235–240, doi:10.1016/j.jorganchem.2007.10.039.
- [12] Nielsen, M.; Kammer, A.; Cozzula, D.; Junge, H.; Gladiali, S.; Beller, M. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9767–9771, doi:10.1002/ange.201104722.
- [13] Katayama, H.; Taniguchi, K.; Kobayashi, M.; Sagawa, T.; Minami, T.; Ozawa, F. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *645*, 192–200, doi:10.1016/S0022-328X(01)01319-5.

- [14] Andriollo, A.; Esteruelas, M. A.; Meyer, U.; Oro, L. A.; Sanchez-Delgado, R. A.; Sola, E.; Valero, C.; Werner, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7431–7437, doi:10.1021/ja00201a024.
- [15] Esteruelas, M. A.; Oro, L. A.; Valero, C. *Organometallics* **1991**, *10*, 462–466, doi:10.1021/om00048a024.
- [16] Loumhrari, H.; Matas, L.; Ros, J.; Torres, M.; Perales, A. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 373–381, doi:10.1016/0022-328X(91)86485-9.
- [17] Pevny, F.; Winter, R. F.; Sarkar, B.; Zális, S. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8000, doi:10.1039/C0DT00164C.
- [18] Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Goni, E.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics* **2006**, *25*, 3076–3083, doi:10.1021/om060222r.
- [19] Maurer, J.; Winter, R. F.; Sarkar, B.; Fiedler, J.; Zális, S. *Chem. Commun.* **2004**, 1900, doi:10.1039/B405349D.
- [20] Jia, G.; Wan Fung Wu,; Yeung, R. C.; Xia, H. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *538*, 31–40, doi:10.1016/S0022-328X(96)06906-9.
- [21] Rosario Torres, M.; Santos, A.; Perales, A.; Ros, J. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *353*, 221–228, doi:10.1016/0022-328X(88)83067-5.
- [22] Montoya, J.; Santos, A.; López, J.; Echavarren, A. M.; Ros, J.; Romero, A. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, 383–398, doi:10.1016/0022-328X(92)83071-O.
- [23] Liu, S. H.; Xia, H.; Wen, T. B.; Zhou, Z.; Jia, G. *Organometallics* **2003**, *22*, 737–743, doi:10.1021/om0207663.
- [24] Jung, S.; Brandt, C. D.; Wolf, J.; Werner, H. *Dalton Trans.* **2004**, 375, doi:10.1039/B314425A.
- [25] Hill, A. F.; Wilton-Ely, J. D. E. T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3501–3510, doi:10.1039/A805303K.
- [26] Wu, X.; Weng, T.; Jin, S.; Liang, J.; Guo, R.; Yu, G.-A.; Liu, S. H. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1877–1883, doi:10.1016/j.jorganchem.2009.01.024.
- [27] Gauthier, N.; Olivier, C.; Rigaut, S.; Touchard, D.; Roisnel, T.; Humphrey, M. G.; Paul, F. *Organometallics* **2008**, *27*, 1063–1072, doi:10.1021/om700584m.
- [28] Powell, C. E.; Cifuentes, M. P.; Morrall, J. P.; Stranger, R.; Humphrey, M. G.; Samoc, M.; Luther-Davies, B.; Heath, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 602–610, doi:10.1021/ja0277125.

- [29] Fox, M. A.; Roberts, R. L.; Khairul, W. M.; Hartl, F.; Low, P. J. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3277–3290, doi:10.1016/j.jorganchem.2007.03.042.
- [30] Paul, F.; Ellis, B. G.; Bruce, M. I.; Toupet, L.; Roisnel, T.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2006**, *25*, 649–665, doi:10.1021/om050799t.
- [31] Costuas, K.; Paul, F.; Toupet, L.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2004**, *23*, 2053–2068, doi:10.1021/om030630k.
- [32] Paul, F.; Toupet, L.; Thépot, J.-Y.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2005**, *24*, 5464–5478, doi:10.1021/om0505108.
- [33] Connelly, N. G.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Lapinte, C.; Lastra, E.; Maher, J. P.; Le Narvor, N.; Rieger, A. L.; Rieger, P. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2575, doi:10.1039/DT9930002575.
- [34] Armitt, D. J.; Bruce, M. I.; Gaudio, M.; Zaitseva, N. N.; Skelton, B. W.; White, A. H.; Le Guennic, B.; Halet, J.-F.; Fox, M. A.; Roberts, R. L.; Hartl, F.; Low, P. J. *Dalton Trans.* **2008**, 6763, doi:10.1039/B808798A.
- [35] Launay, J.-P. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 386–397, doi:10.1039/B101377G.
- [36] Robin, M. B.; Day, P. Mixed Valence Chemistry-A Survey and Classification. In *Advances in Inorganic Chemistry Volume 10*; Advances in Inorganic Chemistry; Elsevier, 1968; Vol. 10; pp 247–422.
- [37] Barlow, S.; Risko, C.; Odom, S. A.; Zheng, S.; Coropceanu, V.; Beverina, L.; Brédas, J.-L.; Marder, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10146–10155, doi:10.1021/ja3023048.
- [38] Fox, M. A.; Le Guennic, B.; Roberts, R. L.; Brue, D. A.; Yufit, D. S.; Howard, J. A. K.; Manca, G.; Halet, J.-F.; Hartl, F.; Low, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18433–18446, doi:10.1021/ja207827m.
- [39] Lambert, C.; Amthor, S.; Schelter, J. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6474–6486, doi:10.1021/jp048449s.
- [40] Brunshwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin, N. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 168–184, doi:10.1039/b008034i.
- [41] Amthor, S.; Lambert, C. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1177–1189, doi:10.1021/jp0550309.
- [42] Barbara, P. F.; Meyer, T. J.; Ratner, M. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13148–13168, doi:10.1021/jp9605663.

- [43] Ohkubo, K.; Kotani, H.; Shao, J.; Ou, Z.; Kadish, K. M.; Li, G.; Pandey, R. K.; Fujit-suka, M.; Ito, O.; Imahori, H.; Fukuzumi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 853–856, doi:10.1002/anie.200352870.
- [44] Kashiwagi, Y.; Ohkubo, K.; McDonald, J. A.; Blake, I. M.; Crossley, M. J.; Araki, Y.; Ito, O.; Imahori, H.; Fukuzumi, S. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2719–2721, doi:10.1021/ol0349256.
- [45] Giacalone, F.; Segura, J. L.; Martín, N.; Ramey, J.; Guldi, D. M. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4819–4834, doi:10.1002/chem.200500073.
- [46] Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science* **1992**, *258*, 1474–1476, doi:10.1126/science.258.5087.1474.
- [47] Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1924–1945, doi:10.1557/JMR.2004.0252.
- [48] Cook, S.; Katoh, R.; Furube, A. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 2547–2552, doi:10.1021/jp8050774.
- [49] Clarke, T. M.; Durrant, J. R. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6736–6767, doi:10.1021/cr900271s.
- [50] Shi, J.; Huang, J.; Tang, R.; Chai, Z.; Hua, J.; Qin, J.; Li, Q.; Li, Z. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 5248–5255, doi:10.1002/ejoc.201200530.
- [51] Li, Q.; Guo, B.; Yu, J.; Ran, J.; Zhang, B.; Yan, H.; Gong, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10878–10884, doi:10.1021/ja2025454.
- [52] Jarosz, P.; Du, P.; Schneider, J.; Lee, S.-H.; McCamant, D.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9653–9663, doi:10.1021/ic9001913.
- [53] Weinberg, D. R.; Gagliardi, C. J.; Hull, J. F.; Murphy, C. F.; Kent, C. A.; Westlake, B. C.; Paul, A.; Ess, D. H.; McCafferty, D. G.; Meyer, T. J. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4016–4093, doi:10.1021/cr200177j.
- [54] Tour, J. M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 791–804, doi:10.1021/ar0000612.
- [55] Low, P. J. *Dalton Trans.* **2005**, 2821, doi:10.1039/B506017F.
- [56] Canzi, G.; Kubiak, C. P. *Small* **2011**, *7*, 1967–1971, doi:10.1002/smll.201100483.
- [57] Glover, S. D.; Lear, B. J.; Salsman, J. C.; Londergan, C. H.; Kubiak, C. P. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2008**, *366*, 177–185, doi:10.1098/rsta.2007.2149.
- [58] Lancaster, K.; Odom, S. A.; Jones, S. C.; Thayumanavan, S.; Marder, S. R.; Brédas, J.-L.; Coropceanu, V.; Barlow, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1717–1723, doi:10.1021/ja808465c.

-
- [59] Rosokha, S. V.; Sun, D.-L.; Kochi, J. K. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2283–2292, doi:10.1021/jp012634d.
- [60] Rovira, C.; Ruiz-Molina, D.; Elsner, O.; Vidal-Gancedo, J.; Bonvoisin, J.; Launay, J.-P.; Veciana, J. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 240–250, doi:10.1002/1521-3765(20010105)7:1<240::AID-CHEM240>3.0.CO;2-H.
- [61] Maurer, J.; Sarkar, B.; Schwederski, B.; Kaim, W.; Winter, R. F.; Zálíš, S. *Organometallics* **2006**, *25*, 3701–3712, doi:10.1021/om0602660.
- [62] Man, W. Y.; Xia, J.-L.; Brown, N. J.; Farmer, J. D.; Yufit, D. S.; Howard, J. A. K.; Liu, S. H.; Low, P. J. *Organometallics* **2011**, *30*, 1852–1858, doi:10.1021/om1010534.
- [63] Mücke, P.; Linseis, M.; Zálíš, S.; Winter, R. F. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 36–50, doi:10.1016/j.ica.2011.03.071.
- [64] Mücke, P.; Zabel, M.; Edge, R.; Collison, D.; Clément, S.; Zálíš, S.; Winter, R. F. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3186–3197, doi:10.1016/j.jorganchem.2011.06.028.
- [65] Richardson, D. E.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 40–51, doi:10.1021/ja00339a009.
- [66] Gierschner, J.; Mack, H.-G.; Lüer, L.; Oelkrug, D. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 8596, doi:10.1063/1.1469612.
- [67] Heeger, A. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2591–2611, doi:10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2591::AID-ANIE2591>3.0.CO;2-0.
- [68] MacDiarmid, A. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2581–2590, doi:10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2581::AID-ANIE2581>3.0.CO;2-2.
- [69] Claussen, U. *Chem. Unserer Zeit* **1973**, *7*, 141–147, doi:10.1002/ciuz.19730070503.
- [70] Dick, B.; Hohlneicher, G. *Theoret. Chim. Acta* **1979**, *53*, 221–251, doi:10.1007/BF00550279.
- [71] Rumi, M.; Ehrlich, J. E.; Heikal, A. A.; Perry, J. W.; Barlow, S.; Hu, Z.; McCord-Maughon, D.; Parker, T. C.; Röckel, H.; Thayumanavan, S.; Marder, S. R.; Beljonne, D.; Brédas, J.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9500–9510, doi:10.1021/ja994497s.
- [72] Zhou, G.; Wang, X.; Wang, D.; Shao, Z.; Jiang, M. *Appl. Opt.* **2002**, *41*, 1120, doi:10.1364/AO.41.001120.
- [73] Irie, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685–1716, doi:10.1021/cr980069d.
- [74] Leyssner, F.; Hagen, S.; Óvári, L.; Dokić, J.; Saalfrank, P.; Peters, M. V.; Hecht, S.; Klamroth, T.; Tegeder, P. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1231–1239, doi:10.1021/jp909684x.
-

- [75] Lee, I.-R.; Bañares, L.; Zewail, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6708–6709, doi:10.1021/ja801926m.
- [76] Waldeck, D. H. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 415–436, doi:10.1021/cr00003a007.
- [77] Riedel, D.; Cranney, M.; Martin, M.; Guillory, R.; Dujardin, G.; Dubois, M.; Sonnet, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5414–5423, doi:10.1021/ja807498v.
- [78] Bossert, J.; Daniel, C. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4835–4843, doi:10.1002/chem.200501082.
- [79] Patrocínio, A. O. T.; Murakami Iha, N. Y. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10851–10857, doi:10.1021/ic800504a.
- [80] Coleman, A.; Draper, S. M.; Long, C.; Pryce, M. T. *Organometallics* **2007**, *26*, 4128–4134, doi:10.1021/om060773h.
- [81] Coleman, A. C.; Boyle, N. M.; Long, C.; Augulis, R.; Pugzlys, A.; van Loosdrecht, P. H. M.; Browne, W. R.; Feringa, B. L.; Ronayne, K. L.; Pryce, M. T. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2201, doi:10.1039/b925349c.
- [82] Barlow, S.; Risko, C.; Coropceanu, V.; Tucker, N. M.; Jones, S. C.; Levi, Z.; Khrustalev, V. N.; Antipin, M. Y.; Kinnibrugh, T. L.; Timofeeva, T.; Marder, S. R.; Brédas, J.-L. *Chem. Commun.* **2005**, 764, doi:10.1039/B415018J.
- [83] Lucas, N. T.; Notaras, E. G. A.; Cifuentes, M. P.; Humphrey, M. G. *Organometallics* **2003**, *22*, 284–301, doi:10.1021/om020203r.
- [84] Sutton, J. E.; Taube, H. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3125–3134, doi:10.1021/ic50224a001.
- [85] Hilger, A.; Gisselbrecht, J.-P.; Tykwinski, R. R.; Boudon, C.; Schreiber, M.; Martin, R. E.; Lüthi, H. P.; Gross, M.; Diederich, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2069–2078, doi:10.1021/ja962724+.
- [86] Linseis, M.; Winter, R. F.; Sarkar, B.; Kaim, W.; Zális, S. *Organometallics* **2008**, *27*, 3321–3324, doi:10.1021/om8003338.
- [87] Robertson, J. M.; Prasad, M.; Woodward, I. *Proc. R. Soc. A* **1936**, *154*, 187–195, doi:10.1098/rspa.1936.0045.
- [88] Robertson, J. M.; Woodward, I. *Proc. R. Soc. A* **1937**, *162*, 568–583, doi:10.1098/rspa.1937.0203.
- [89] Edelson, M.; Bree, A. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *41*, 562–564, doi:10.1016/0009-2614(76)85417-6.

- [90] Furuya, K.; Kawato, K.; Yokoyama, H.; Sakamoto, A.; Tasumi, M. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8251–8258, doi:10.1021/jp0300039.
- [91] Catalán, J. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *421*, 134–137, doi:10.1016/j.cplett.2006.01.077.
- [92] Bouwstra, J. A.; Schouten, A.; Kroon, J. *Acta Crystallogr. C Cryst. Struct. Commun.* **1984**, *40*, 428–431, doi:10.1107/S010827018400439X.
- [93] Hoekstra, A.; Meertens, P.; Vos, A. *Acta Crystallogr. B Struct. Crystallogr. Cryst Chem* **1975**, *31*, 2813–2817, doi:10.1107/S0567740875008953.
- [94] Harada, J.; Ogawa, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10884–10888, doi:10.1021/ja011197d.
- [95] Harada, J.; Ogawa, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3539–3544, doi:10.1021/ja038203l.
- [96] Traetteberg, M.; Frantsen, E. B. *J. Mol. Struct.* **1975**, *26*, 69–76, doi:10.1016/0022-2860(75)80067-6.
- [97] Traetteberg, M.; Frantsen, E. B.; Mijlhoff, F. C.; Hoekstra, A. *J. Mol. Struct.* **1975**, *26*, 57–68, doi:10.1016/0022-2860(75)80066-4.
- [98] Spangler, L. H.; van Zee, R. D.; Blankespoor, S. C.; Zwier, T. S. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6077–6079, doi:10.1021/j100308a001.
- [99] Champagne, B. B.; Pfanstiel, J. F.; Plusquellic, D. F.; Pratt, D. W.; van Herpen, W. M.; Meerts, W. L. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6–8, doi:10.1021/j100364a003.
- [100] Kwasniewski, S. P.; Claes, L.; François, J.-P.; Deleuze, M. S. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 7823, doi:10.1063/1.1563617.
- [101] Chowdary, P. D.; Martinez, T. J.; Gruebele, M. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *440*, 7–11, doi:10.1016/j.cplett.2007.03.109.
- [102] Suzuki, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, *33*, 944–952, doi:10.1246/bcsj.33.944.
- [103] Meic, Z.; Güsten, H. *Spectrochim. Acta, Part A* **1978**, *34*, 101–111, doi:10.1016/0584-8539(78)80193-7.
- [104] Meic, Z.; Güsten, H. *Spectrochim. Acta, Part A* **1980**, *36*, 1021–1027, doi:10.1016/0584-8539(80)80088-2.
- [105] Arenas, J. F.; Tocon, I. L.; Otero, J. C.; Marcos, J. I. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11392–11398, doi:10.1021/j100029a015.
- [106] Beveridge, D. L.; Jaffé, H. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5340–5346, doi:10.1021/ja00951a014.

- [107] Bree, A.; Zwarich, R. *J. Mol. Struct.* **1981**, *75*, 213–224, doi:10.1016/0022-2860(81)85236-2.
- [108] Beale, R. N.; Roe, E. M. F. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2755, doi:10.1039/JR9530002755.
- [109] Dyck, R. H.; McClure, D. S. *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 2326–2345, doi:10.1063/1.1732885.
- [110] Spangler, L. H.; van Zee, R.; Zwier, T. S. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 2782–2786, doi:10.1021/j100295a027.
- [111] Suzuki, T.; Mikami, N.; Ito, M. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 6431–6440, doi:10.1021/j100282a007.
- [112] Hohlneicher, G.; Wrzal, R.; Lenoir, D.; Frank, R. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 8969–8975, doi:10.1021/jp991807k.
- [113] Lewis, F. D.; Kalgutkar, R. S. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 285–291, doi:10.1021/jp002126o.
- [114] Lewis, F. D.; Kalgutkar, R. S.; Yang, J.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 12045–12053, doi:10.1021/ja992335q.
- [115] Gustafson, T. L.; Roberts, D. M.; Chernoff, D. A. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 1559–1564, doi:10.1063/1.446027.
- [116] Hamaguchi, H.-o.; Kato, C.; Tasumi, M. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *100*, 3–7, doi:10.1016/0009-2614(83)87251-0.
- [117] Myers, A. B.; Mathies, R. A. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 1552, doi:10.1063/1.447884.
- [118] Ammar, F.; Savéant, J. *J. Electroanal. Chem.* **1973**, *47*, 215–221, doi:10.1016/S0022-0728(73)80448-6.
- [119] Jensen, B. S.; Lines, R.; Pagsberg, P.; Parker, V. D.; Christensen, A.; Schroll, G. *Acta Chem. Scand.* **1977**, *31*, 707–710, doi:10.3891/acta.chem.scand.31b-0707.
- [120] Majima, T.; Tojo, S.; Ishida, A.; Takamuku, S. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7793–7800, doi:10.1021/jo960598m.
- [121] Geraldo, M. D.; Montenegro, M. I.; Slevin, L.; Pletcher, D. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3182–3186, doi:10.1021/jp002163f.
- [122] Takahashi, C.; Maeda, S. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *28*, 22–26, doi:10.1016/0009-2614(74)80006-0.
- [123] Negri, F. *Vib. Spectrosc.* **2000**, *24*, 125–136, doi:10.1016/S0924-2031(00)00085-0.

- [124] Negri, F.; Orlandi, G. *J. Mol. Struct.* **2000**, *521*, 197–209, doi:10.1016/S0022-2860(99)00435-4.
- [125] Suzuki, H.; Ogawa, K.; Shida, T.; Kira, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 66–74, doi:10.1246/bcsj.56.66.
- [126] Suzuki, H.; Koyano, K.; Shida, T.; Kira, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 3690–3701, doi:10.1246/bcsj.55.3690.
- [127] Jacquemin, D.; Wathelet, V.; Perpète, E. A.; Adamo, C. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 2420–2435, doi:10.1021/ct900298e.
- [128] Fabian, J.; Diaz, L. A.; Seifert, G.; Niehaus, T. *Theochem. J. Mol. Struct.* **2002**, *594*, 41–53, doi:10.1016/S0166-1280(02)00322-6.
- [129] Sun, D.; Lindeman, S. V.; Rathore, R.; Kochi, J. K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 1585–1594, doi:10.1039/b103139m.
- [130] Maeda, H.; Nishimura, K.-i.; Mizuno, K.; Yamaji, M.; Oshima, J.; Tobita, S. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9693–9701, doi:10.1021/jo050914+.
- [131] Improta, R.; Santoro, F. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10058–10067, doi:10.1021/jp054250j.
- [132] Grimsdale, A. C.; Leok Chan, K.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897–1091, doi:10.1021/cr000013v.
- [133] Ferré-Filmon, K.; Delaude, L.; Demonceau, A.; Noels, A. F. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2323–2336, doi:10.1016/j.ccr.2004.02.011.
- [134] Corey, E.; Fuchs, P. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 3769–3772, doi:10.1016/S0040-4039(01)94157-7.
- [135] Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467–4470, doi:10.1016/S0040-4039(00)91094-3.
- [136] Chinchilla, R.; Nájera, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874–922, doi:10.1021/cr050992x.
- [137] Brückner, R. *Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden: S. 235*, 2nd ed.; Spektrum Lehrbuch; Spektrum, Akad. Verl: Heidelberg [u.a.], 2003.
- [138] Brandsma, L.; Vasilevsky, S. F.; Verkruijsse, H. D. *Application of transition metal catalysts in organic synthesis*; Springer laboratory; Springer: Berlin and New York, 1998.
- [139] Negishi, E.-i.; Anastasia, L. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1979–2018, doi:10.1021/cr020377i.

- [140] Ruiz, J.; Cutillas, N.; López, F.; López, G.; Bautista, D. *Organometallics* **2006**, *25*, 5768–5773, doi:10.1021/om060636k.
- [141] Yi, C.; Hua, R. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2535–2537, doi:10.1021/jo0525175.
- [142] Hierso, J.-C.; Fihri, A.; Amardeil, R.; Meunier, P.; Doucet, H.; Santelli, M.; Ivanov, V. V. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3473–3476, doi:10.1021/ol048870z.
- [143] Lee, B. Y.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8577–8578, doi:10.1021/ja001873w.
- [144] Bosanac, T.; Wilcox, C. S. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2321–2324, doi:10.1021/ol049369.
- [145] Jeong, K. S.; Kim, S. Y.; Shin, U.-S.; Kogej, M.; Hai, N. T. M.; Broekmann, P.; Jeong, N.; Kirchner, B.; Reiher, M.; Schalley, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17672–17685, doi:10.1021/ja053781i.
- [146] Thorand, S.; Krause, N. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8551–8553, doi:10.1021/jo9808021.
- [147] Daigle, D. J.; Decuir, T. J.; Robertson, J. B.; Darensbourg, D. J. 1,3,5-Triaz-7-Phosphatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]Decane and Derivatives. In *Inorganic Syntheses*; Darensbourg, M. Y., Ed.; Inorganic Syntheses; John Wiley & Sons, Inc: Hoboken and NJ and USA, 1998; Vol. 32; pp 40–45.
- [148] Daigle, D. J.; Pepperman, A. B.; Vail, S. L. *J. Heterocycl. Chem.* **1974**, *11*, 407–408, doi:10.1002/jhet.5570110326.
- [149] McMurry, J. E. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1513–1524, doi:10.1021/cr00097a007.
- [150] Ojima, J.; Yamamoto, K.; Kato, T.; Wada, K.; Yoneyama, Y.; Ejiri, E. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 2209–2215, doi:10.1246/bcsj.59.2209.
- [151] Hopf, H.; Krüger, A. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4378–4385, doi:10.1002/1521-3765(20011015)7:20<4378::AID-CHEM4378>3.0.CO;2-I.
- [152] Austin, W. B.; Bilow, N.; Kelleghan, W. J.; Lau, K. S. Y. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2280–2286, doi:10.1021/jo00324a015.
- [153] Brückner, R. *Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden: S. 457*, 2nd ed.; Spektrum Lehrbuch; Spektrum, Akad. Verl: Heidelberg [u.a.], 2003.
- [154] Babudri, F.; Cardone, A.; Cassano, T.; Farinola, G. M.; Naso, F.; Tommasi, R. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2631–2636, doi:10.1016/j.jorganchem.2008.05.014.
- [155] McMurry, J. E.; Fleming, M. P. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 896–897, doi:10.1021/jo00867a038.

- [156] Ishiguro, K.; Sawaki, Y.; Iwamura, H. *Chem. Lett.* **1987**, 1853–1856, doi:10.1246/cl.1987.1853.
- [157] Baumstark, A.; Bechara, E.; Semigran, M. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 17, 3265–3266, doi:10.1016/S0040-4039(00)93897-8.
- [158] McMurry, J. E.; Fleming, M. P.; Kees, K. L.; Krepski, L. R. *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 3255–3266, doi:10.1021/jo00411a002.
- [159] Fürstner, A.; Weidmann, H. *Synthesis* **1987**, 1987, 1071–1075, doi:10.1055/s-1987-28173.
- [160] Fürstner, A.; Csuk, R.; Rohrer, C.; Weidmann, H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1988**, 1729, doi:10.1039/P19880001729.
- [161] Fürstner, A.; Seidel, G. *Synthesis* **1995**, 1995, 63–68, doi:10.1055/s-1995-3854.
- [162] Jaunin, R.; Baer, T. *Helv. Chim. Acta* **1957**, 40, 2245–2248, doi:10.1002/hlca.19570400723.
- [163] Baker, R.; Sims, R. J. *Synthesis* **1981**, 1981, 117, doi:10.1055/s-1981-29351.
- [164] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie: 94 Tabellen: S. 77-79*, 3rd ed.; Thieme schafft Wissen; Thieme: Stuttgart, 1987.
- [165] Rathore, R.; Lindeman, S. V.; Kumar, A. S.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6931–6939, doi:10.1021/JA981095W.
- [166] Kowalski, K.; Linseis, M.; Winter, R. F.; Zabel, M.; Zális, S.; Kelm, H.; Krüger, H.-J.; Sarkar, B.; Kaim, W. *Organometallics* **2009**, 28, 4196–4209, doi:10.1021/om9002945.
- [167] Pichlmaier, M.; Winter, R. F.; Zabel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4892–4903, doi:10.1021/ja809566g.
- [168] Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1, doi:10.1039/P298700000S1.
- [169] Suzuki, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, 33, 379–388, doi:10.1246/bcsj.33.379.
- [170] Warshel, A. *J. Chem. Phys.* **1975**, 62, 214–221, doi:10.1063/1.430265.
- [171] Hohlneicher, G.; Dick, B. *J. Photochem.* **1984**, 27, 215–231, doi:10.1016/0047-2670(84)85039-X.
- [172] Hohlneicher, G.; Mueller, M.; Demmer, M.; Lex, J.; Penn, J. H.; Gan, L. X.; Loesel, P. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4483–4494, doi:10.1021/ja00222a001.
- [173] Adams, H.; Allen, R. W. K.; Chin, J.; O'Sullivan, B.; Styring, P.; Sutton, L. R. *Acta Crystallogr. E Struct. Rep. Online* **2004**, 60, o289–o290, doi:10.1107/S160053680400159X.

- [174] Ferguson, S. B.; Sanford, E. M.; Seward, E. M.; Diederich, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5410–5419, doi:10.1021/ja00014a037.
- [175] Waters, M. L. *Current Opin. Chem. Biol.* **2002**, *6*, 736–741, doi:10.1016/S1367-5931(02)00359-9.
- [176] Adams, H.; Jimenez Blanco, J.-L.; Chessari, G.; Hunter, C. A.; Low, C. M. R.; Sander-son, J. M.; Vinter, J. G. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3494–3503 // 3494, doi:10.1002/1521-3765(20010817)7:16<3494::AID-CHEM3494>3.0.CO;2-2.
- [177] Choi, S.-H.; Bytheway, I.; Lin, Z.; Jia, G. *Organometallics* **1998**, *17*, 3974–3980, doi:10.1021/om9803669.
- [178] Weinhold, F. *Nature* **2001**, *411*, 539–541, doi:10.1038/35079225.
- [179] Pophristic, V.; Goodman, L. *Nature* **2001**, *411*, 565–568, doi:10.1038/35079036.
- [180] Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4183–4188, doi:10.1002/anie.200350947.
- [181] Weinhold, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4188–4194, doi:10.1002/anie.200351777.
- [182] Mo, Y.; Gao, J. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 113–119, doi:10.1021/ar068073w.
- [183] Mo, Y. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2733–2736, doi:10.1021/jo1001164.
- [184] Anet, F. A. L.; Haq, M. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3147–3150, doi:10.1021/ja01092a025.
- [185] Chiang, J. F.; Bauer, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1898–1901, doi:10.1021/ja01036a004.
- [186] Maurer, J.; Sarkar, B.; Kaim, W.; Winter, R. F.; Zális, S. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 10257–10272, doi:10.1002/chem.200700459.
- [187] Biswas, N.; Umapathy, S.; Biswas, N.; Umapathy, S. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 7849, doi:10.1063/1.475097.
- [188] Choi, C. H.; Kertesz, M. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3823–3831, doi:10.1021/jp970620v.
- [189] Orlandi, G.; Palmieri, P.; Poggi, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3492–3497, doi:10.1021/ja00507a012.
- [190] Todd, D. C.; Fleming, G. R.; Jean, J. M. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 8915, doi:10.1063/1.463366.

- [191] Beale, R. N.; Roe, E. M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2302–2307, doi:10.1021/ja01129a040.
- [192] Syage, J. A.; Felker, P. M.; Zewail, A. H. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 4685–4705, doi:10.1063/1.447519.
- [193] King, G. W.; So, S. P. *J. Mol. Spectrosc.* **1971**, *37*, 543–570, doi:10.1016/0022-2852(71)90183-4.
- [194] Ribblett, J. W.; Borst, D. R.; Pratt, D. W. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 8454–8461, doi:10.1063/1.480186.
- [195] Callomon, J. H.; Dunn, T. M.; Mills, I. M. *Phil. Trans. R. Soc. A* **1966**, *259*, 499–532, doi:10.1098/rsta.1966.0023.
- [196] Negri, F.; Orlandi, G.; Zerbetto, F. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 5124–5128, doi:10.1021/j100350a020.
- [197] Han, W.-G.; Lovell, T.; Liu, T.; Noodleman, L. *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 167–178, doi:10.1002/1439-7641(20020215)3:2<167::AID-CPHC167>3.0.CO;2-G.
- [198] Quenneville, J.; Martínez, T. J. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 829–837, doi:10.1021/jp021210w.
- [199] Maurer, J. Präparative, elektrochemische, spektroelektrochemische und quantenchemische Studie an einkernigen Rutheniumstyrylkomplexen. M.Sc. thesis, Universität Regensburg, Regensburg, 2009.
- [200] Nicholson, R. S. *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1351–1355, doi:10.1021/ac60230a016.
- [201] Heinze, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 831–847, doi:10.1002/anie.198408313.
- [202] Nicholson, R. S.; Shain, I. *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 178–190, doi:10.1021/ac60221a002.
- [203] Nicholson, R. S. *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 667–671, doi:10.1021/ac60225a009.
- [204] Richardson, D. E.; Taube, H. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1278–1285, doi:10.1021/ic50218a062.
- [205] Nicholson, R. S.; Shain, I. *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706–723, doi:10.1021/ac60210a007.
- [206] Ott, I.; Kowalski, K.; Gust, R.; Maurer, J.; Mücke, P.; Winter, R. F. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, *20*, 866–869, doi:10.1016/j.bmcl.2009.12.080.
- [207] Cassoux, P.; Dartiguepeyron, R.; Fabre, P.-L.; Montauzon, D. d. *Electrochim. Acta* **1985**, *30*, 1485–1490, doi:10.1016/0013-4686(85)80010-4.

- [208] Bond, A. M.; Oldham, K. B.; Snook, G. A. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 3492–3496, doi:10.1021/ac000020j.
- [209] Imbeaux, J.; Savéant, J. *J. Electroanal. Chem.* **1973**, *44*, 169–187, doi:10.1016/S0022-0728(73)80244-X.
- [210] Andrieux, C. P.; Hapiot, P.; Savéant, J. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *172*, 49–65, doi:10.1016/0022-0728(84)80174-6.
- [211] Edwin, J.; Geiger, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7104–7112, doi:10.1021/ja00176a004.
- [212] Pierce, D. T.; Geiger, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6063–6073, doi:10.1021/ja00041a026.
- [213] Wang, Y.; Rogers, E. I.; Compton, R. G. *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *648*, 15–19, doi:10.1016/j.jelechem.2010.07.006.
- [214] Neghmouche, N.; Khelef, A.; Lanez, T. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences* **2010**, *1*, 76–82.
- [215] Gennett, T.; Milner, D. F.; Weaver, M. J. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2787–2794, doi:10.1021/j100259a018.
- [216] Wang, R. L.; Tam, K. Y.; Compton, R. G. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *434*, 105–114, doi:10.1016/S0022-0728(97)00114-9.
- [217] Flanagan, J. B.; Margel, S.; Bard, A. J.; Anson, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4248–4253, doi:10.1021/ja00481a040.
- [218] Krejčík, M.; Daněk, M.; Hartl, F. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *317*, 179–187, doi:10.1016/0022-0728(91)85012-E.
- [219] Krapp, A.; Pandey, K. K.; Frenking, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7596–7610, doi:10.1021/ja0691324.
- [220] Pevny, F.; Di Piazza, E.; Norel, L.; Drescher, M.; Winter, R. F.; Rigaut, S. *Organometallics* **2010**, *29*, 5912–5918, doi:10.1021/om1007133.
- [221] Marquardt, R.; Sander, W.; Laue, T.; Hopf, H. *Liebigs Ann.* **1996**, *1996*, 2039–2043, doi:10.1002/jlac.199619961214.
- [222] Watanabe, H.; Okamoto, Y.; Furuya, K.; Sakamoto, A.; Tasumi, M. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3318–3324, doi:10.1021/jp013309t.
- [223] Connelly, N. G.; Geiger, W. E. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910, doi:10.1021/cr940053x.

- [224] Courtneidge, J. L.; Davies, A. G.; Gregory, P. S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 1527, doi:10.1039/P29870001527.
- [225] Lewis, F. D.; Dykstra, R. E.; Gould, I. R.; Farid, S. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 7042–7043, doi:10.1021/j100336a003.
- [226] Lewis, F. D.; Bedell, A. M.; Dykstra, R. E.; Elbert, J. E.; Gould, I. R.; Farid, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8055–8064, doi:10.1021/ja00178a031.
- [227] Kuriyama, Y.; Arai, T.; Sakuragi, H.; Tokumaru, K. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *173*, 253–256, doi:10.1016/0009-2614(90)80088-U.
- [228] Ward, T. A.; Levin, G.; Szwarc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 258–261, doi:10.1021/ja00835a003.
- [229] Sorensen, S.; Levin, G.; Szwarc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2341–2345, doi:10.1021/ja00842a005.
- [230] Wang, H. C.; Levin, G.; Szwarc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2642–2647, doi:10.1021/ja00450a040.
- [231] Rathore, R.; Kumar, A. S.; Lindeman, S. V.; Kochi, J. K. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5847–5856, doi:10.1021/jo980407a.
- [232] Syage, J.; Lambert, W.; Felker, P.; Zewail, A.; Hochstrasser, R. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *88*, 266–270, doi:10.1016/0009-2614(82)87085-1.
- [233] Hochstrasser, R. M. *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 2683–2691, doi:10.1351/pac198052122683.
- [234] Atwood, C. G.; Geiger, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5477–5485, doi:10.1021/ja994064p.
- [235] Best, S. P.; Clark, R. J. H.; McQueen, R. C. S.; Joss, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 548–550, doi:10.1021/ja00184a023.
- [236] Demadis, K. D.; Hartshorn, C. M.; Meyer, T. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2655–2686, doi:10.1021/cr990413m.
- [237] Todorova, T.; Delley, B. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11269–11277, doi:10.1021/ic8018748.
- [238] Nelsen, S. F.; Konradsson, A. E.; Weaver, M. N.; Telo, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12493–12501, doi:10.1021/ja036066m.
- [239] Nelsen, S. F.; Weaver, M. N.; Telo, J. P.; Lucht, B. L.; Barlow, S. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9326–9333, doi:10.1021/jo0514218.

- [240] Nelsen, S. F.; Luo, Y.; Weaver, M. N.; Lockard, J. V.; Zink, J. I. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4286–4295, doi:10.1021/jo060466l.
- [241] Risko, C.; Barlow, S.; Coropceanu, V.; Halik, M.; Brédas, J.-L.; Marder, S. R. *Chem. Commun.* **2003**, 194–195, doi:10.1039/B210429F.
- [242] Lindeman, S. V.; Rosokha, S. V.; Sun, D.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 843–855, doi:10.1021/ja011579j.
- [243] Risko, C.; Coropceanu, V.; Barlow, S.; Geskin, V.; Schmidt, K.; Gruhn, N. E.; Marder, S. R.; Brédas, J.-L. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7959–7967, doi:10.1021/jp711954j.
- [244] Hush, N. S. Intervalence-Transfer Absorption. Part 2. Theoretical Considerations and Spectroscopic Data. In *Progress in Inorganic Chemistry*; Cotton, F. A., Ed.; John Wiley & Sons, Inc: Hoboken and NJ and USA, 1967; pp 391–444.
- [245] Lambert, C.; Nöll, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8434–8442, doi:10.1021/ja991264s.
- [246] Ito, T.; Hamaguchi, T.; Nagino, H.; Yamaguchi, T.; Kido, H.; Zavarine, I. S.; Richmond, T.; Washington, J.; Kubiak, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4625–4632, doi:10.1021/ja984000z.
- [247] Nelsen, S. F.; Tran, H. Q.; Nagy, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 298–304, doi:10.1021/ja972919x.
- [248] Oh, D. H.; Sano, M.; Boxer, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6880–6890, doi:10.1021/ja00018a026.
- [249] Santi, S.; Orian, L.; Durante, C.; Bencze, E. Z.; Bisello, A.; Donoli, A.; Ceccon, A.; Benetollo, F.; Crociani, L. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7933–7947, doi:10.1002/chem.200700052.
- [250] Nelsen, S. F. *Science* **1997**, *278*, 846–849, doi:10.1126/science.278.5339.846.
- [251] Nelsen, S. F.; Newton, M. D. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 10023–10031, doi:10.1021/jp002211w.
- [252] Low, P. J.; Paterson, M. A. J.; Puschmann, H.; Goeta, A. E.; Howard, J. A. K.; Lambert, C.; Cherryman, J. C.; Tackley, D. R.; Leeming, S.; Brown, B. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 83–91, doi:10.1002/chem.200305200.
- [253] Zálaiš, S.; Winter, R. F.; Kaim, W. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1383–1396, doi:10.1016/j.ccr.2010.02.020.
- [254] Diallo, A. K.; Absalon, C.; Ruiz, J.; Astruc, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 629–641, doi:10.1021/ja109380u.

- [255] Klein, A.; Lavastre, O.; Fiedler, J. *Organometallics* **2006**, *25*, 635–643, doi:10.1021/om050876k.
- [256] Fox, M. A.; Farmer, J. D.; Roberts, R. L.; Humphrey, M. G.; Low, P. J. *Organometallics* **2009**, *28*, 5266–5269, doi:10.1021/om900200n.
- [257] Mitscherlich, E. *Ann. Pharm.* **1834**, *12*, 311–314, doi:10.1002/jlac.18340120282.
- [258] Wiberg, E.; Wiberg, N. *Lehrbuch der anorganischen Chemie: S. 673*, 101st ed.; Walter de Gruyter: Berlin, 1995.
- [259] Grill, L. *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*, 053001, doi:10.1088/0953-8984/20/05/053001.
- [260] El Halabieh, R. H.; Mermut, O.; Barrett, C. J. *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 1445–1465, doi:10.1351/pac200476071445.
- [261] Kolpak, A. M.; Grossman, J. C. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3156–3162, doi:10.1021/nl201357n.
- [262] Kucharski, T. J.; Tian, Y.; Akbulatov, S.; Boulatov, R. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4449, doi:10.1039/C1EE01861B.
- [263] Olmsted, J.; Lawrence, J.; Yee, G. G. *Solar Energy* **1983**, *30*, 271–274, doi:10.1016/0038-092X(83)90156-1.
- [264] Brown, E. V.; Granneman, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 621–627, doi:10.1021/ja00836a025.
- [265] Rau, H.; Lueddecke, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1616–1620, doi:10.1021/ja00370a028.
- [266] Jensen, H. J. A.; Joergensen, P.; Helgaker, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2895–2901, doi:10.1021/ja00244a007.
- [267] Hartley, G. S. *Nature* **1937**, *140*, 281, doi:10.1038/140281a0.
- [268] Hampson, G. C.; Robertson, J. M. *J. Chem. Soc.* **1941**, 409, doi:10.1039/JR9410000409.
- [269] Lange, J. J. d.; Robertson, J. M.; Woodward, I. *Proc. R. Soc. A* **1939**, *171*, 398–410, doi:10.1098/rspa.1939.0073.
- [270] Mostad, A.; Rømming, C.; Hammarström, S.; Lousberg, R. J. J. C.; Weiss, U. *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 3561–3568, doi:10.3891/acta.chem.scand.25-3561.
- [271] Robertson, J. M. *J. Chem. Soc.* **1939**, 232, doi:10.1039/JR9390000232.
- [272] Asano, T.; Okada, T. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4387–4391, doi:10.1021/jo00197a011.

- [273] Cimiraglia, R.; Hofmann, H.-J. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *217*, 430–435, doi:10.1016/0009-2614(93)E1393-U.
- [274] Hofmann, H.-J.; Cimiraglia, R.; Tomasi, J. *Theochem. J. Mol. Struct.* **1987**, *152*, 19–33, doi:10.1016/0166-1280(87)87003-3.
- [275] Sueyoshi, T.; Nishimura, N.; Yamamoto, S.; Hasegawa, S. *Chem. Lett.* **1974**, 1131–1134, doi:10.1246/cl.1974.1131.
- [276] Whitten, D. G.; Wildes, P. D.; Pacifici, J. G.; Irick, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2004–2008, doi:10.1021/ja00737a027.
- [277] Fanghänel, D.; Timpe, G.; Orthmann, V. *Organic photochromes*; Consultants Bureau: New York, 1990.
- [278] Dokić, J.; Gothe, M.; Wirth, J.; Peters, M. V.; Schwarz, J.; Hecht, S.; Saalfrank, P. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6763–6773, doi:10.1021/jp9021344.
- [279] Nishimura, N.; Kosako, S.; Sueishi, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 1617–1625, doi:10.1246/bcsj.57.1617.
- [280] Nishimura, N.; Sueyoshi, T.; Yamanaka, H.; Imai, E.; Yamamoto, S.; Hasegawa, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1381–1387, doi:10.1246/bcsj.49.1381.
- [281] Nishimura, N.; Tanaka, T.; Asano, M.; Sueishi, Y. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 1839, doi:10.1039/P29860001839.
- [282] Willner, I.; Pardo-Yissar, V.; Katz, E.; Ranjit, K. T. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *497*, 172–177, doi:10.1016/S0022-0728(00)00455-1.
- [283] Jousselme, B.; Blanchard, P.; Gallego-Planas, N.; Levillain, E.; Delaunay, J.; Allain, M.; Richomme, P.; Roncali, J. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5297–5306, doi:10.1002/chem.200305010.
- [284] Sakamoto, A.; Hirooka, A.; Namiki, K.; Kurihara, M.; Murata, M.; Sugimoto, M.; Nishihara, H. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7547–7558, doi:10.1021/ic051184r.
- [285] Muraoka, T.; Kinbara, K.; Aida, T. *Chem. Commun.* **2007**, 1441, doi:10.1039/b618248h.
- [286] Launay, J. P.; Tourrel-Pagis, M.; Lipskier, J. F.; Marvaud, V.; Joachim, C. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1033–1038, doi:10.1021/ic00005a029.
- [287] Tang, H.-S.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Organometallics* **2007**, *26*, 22–25, doi:10.1021/om0609719.
- [288] Yin, J.; Yu, G.-A.; Guan, J.; Mei, F.; Liu, S. H. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4265–4271, doi:10.1016/j.jorganchem.2005.06.031.

- [289] Yutaka, T.; Kurihara, M.; Nishihara, H. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **2000**, *343*, 193–198, doi:10.1080/10587250008023525.
- [290] Senthil Kumar, K.; Patnaik, A. *J. Comput. Chem.* **2009**, NA, doi:10.1002/jcc.21404.
- [291] Bayly, S. R.; Humphrey, E. R.; Chair, H. d.; Paredes, C. G.; Bell, Z. R.; Jeffery, J. C.; McCleverty, J. A.; Ward, M. D.; Totti, F.; Gatteschi, D.; Courric, S.; Steele, B. R.; Screttas, C. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1401–1414, doi:10.1039/b100681i.
- [292] Kurita, T.; Nishimori, Y.; Toshimitsu, F.; Muratsugu, S.; Kume, S.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4524–4525, doi:10.1021/ja910462x.
- [293] Nishimori, Y.; Kanaizuka, K.; Murata, M.; Nishihara, H. *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 367–376, doi:10.1002/asia.200600350.
- [294] Ledoux, I.; Josse, D.; Vidakovic, P.; Zyss, J.; Hann, R. A.; Gordon, P. F.; Bothwell, B. D.; Gupta, S. K.; Allen, S.; Robin, P.; Chastaing, E.; Dubois, J. C. *Europhys. Lett.* **1987**, *3*, 803–809, doi:10.1209/0295-5075/3/7/006.
- [295] Gherab, K. N.; Gatri, R.; Hank, Z.; Dick, B.; Kutta, R.-J.; Winter, R.; Luc, J.; Sahraoui, B.; Fillaut, J.-L. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2858, doi:10.1039/b921450j.
- [296] Gao, L.-B.; Kan, J.; Fan, Y.; Zhang, L.-Y.; Liu, S.-H.; Chen, Z.-N. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5651–5664, doi:10.1021/ic700412m.
- [297] Odom, S. A.; Lancaster, K.; Beverina, L.; Lefler, K. M.; Thompson, N. J.; Coropceanu, V.; Brédas, J.-L.; Marder, S. R.; Barlow, S. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9637–9646, doi:10.1002/chem.200700668.
- [298] Barlow, S.; Odom, S. A.; Lancaster, K.; Getmanenko, Y. A.; Mason, R.; Coropceanu, V.; Brédas, J.-L.; Marder, S. R. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 14397–14407, doi:10.1021/jp100774r.
- [299] Butovskiy, M.; Winter, R. F. *Manuskript in Arbeit*
- [300] Lemercier, G.; Alexandre, M.; Mulatier, J.-C.; Andraud, C. *J. Chem. Res.* **2003**, *2003*, 542–543, doi:10.3184/030823403322597234.
- [301] Farhadi, S.; Zaringhadam, P.; Sahamieh, R. Z. *Acta Chim. Slov.* **2007**, *54*, 647–653.
- [302] Khurana, J. M.; Ray, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 407–410, doi:10.1246/bcsj.69.407.
- [303] Hu, L.; Cao, X.; Shi, L.; Qi, F.; Guo, Z.; Lu, J.; Gu, H. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5640–5643, doi:10.1021/ol202362f.

- [304] Grirrane, A.; Corma, A.; Garcia, H. *Science* **2008**, *322*, 1661–1664, doi:10.1126/science.1166401.
- [305] Grirrane, A.; Corma, A.; Garcia, H. *Nat Protoc.* **2010**, *11*, 429–438, doi:10.1038/nprot.2009.242.
- [306] Noureldin, N. A. *Synthesis* **1999**, *1999*, 939–942, doi:10.1055/s-1999-3489.
- [307] Harada, J.; Ogawa, K.; Tomoda, S. *Acta Crystallogr. B Struct. Sci.* **1997**, *53*, 662–672, doi:10.1107/S0108768197002772.
- [308] Brown, C. J. *Acta Cryst.* **1966**, *21*, 146–152, doi:10.1107/S0365110X66002445.
- [309] Beveridge, D. L.; Jaffe, H. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1948–1953, doi:10.1021/ja00961a018.
- [310] Robin, M. B.; Simpson, W. T. *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 580, doi:10.1063/1.1732574.
- [311] Birnbaum, P. P.; Linford, J. H.; Style, D. W. G. *Trans. Faraday Soc.* **1953**, *49*, 735, doi:10.1039/TF9534900735.
- [312] Kroner, J.; Bock, H. *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1922–1932, doi:10.1002/cber.19681010606.
- [313] Hochstrasser, R. M.; Lower, S. K. *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 3505, doi:10.1063/1.1732496.
- [314] Gerson, F.; Heilbronner, E. *Helv. Chim. Acta* **1962**, *45*, 51–59, doi:10.1002/hlca.19620450108.
- [315] Haessner, C.; Mustroph, H. *J. Prakt. Chem.* **1986**, *328*, 113–119, doi:10.1002/prac.19863280114.
- [316] Briquet, L.; Vercauteren, D. P.; Perpète, E. A.; Jacquemin, D. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *417*, 190–195, doi:10.1016/j.cplett.2005.09.119.
- [317] Briquet, L.; Vercauteren, D. P.; André, J.-M.; Perpète, E. A.; Jacquemin, D. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *435*, 257–262, doi:10.1016/j.cplett.2006.12.065.
- [318] Nepraš, M.; Luňák, S.; Hrdina, R.; Fabian, J. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *159*, 366–370, doi:10.1016/0009-2614(89)87501-3.
- [319] Lunák, S.; Nepraš, M.; Hrdina, R.; Mustroph, H. *Chem. Phys.* **1994**, *184*, 255–260, doi:10.1016/0301-0104(94)00058-1.
- [320] Ungureanu, E.-M.; Razus, A. C.; Birzan, L.; Cretu, M.-S.; Buica, G.-O. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 7089–7099, doi:10.1016/j.electacta.2008.04.087.
- [321] Sadler, J. L.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1979–1989, doi:10.1021/ja01010a010.

- [322] Aylward, G. H.; Garnett, J. L.; Sharp, J. H. *Anal. Chem.* **1967**, *39*, 457–460, doi:10.1021/ac60248a019.
- [323] Horie, M.; Sakano, T.; Osakada, K.; Nakao, H. *Organometallics* **2004**, *23*, 18–20, doi:10.1021/om034163i.
- [324] Frisch, M. J. et al. Gaussian 09 Revision A.1.
- [325] Merrick, J. P.; Moran, D.; Radom, L. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11683–11700, doi:10.1021/jp073974n.
- [326] Jacquemin, D.; Perpète, E. A.; Scuseria, G. E.; Ciofini, I.; Adamo, C. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 123–135, doi:10.1021/ct700187z.
- [327] Fox, M. A.; Roberts, R. L.; Baines, T. E.; Le Guennic, B.; Halet, J.-F.; Hartl, F.; Yufit, D. S.; Albesa-Jové, D.; Howard, J. A. K.; Low, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3566–3578, doi:10.1021/ja0779755.
- [328] Linseis, M.; Zális, S.; Zabel, M.; Winter, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16671–16692, doi:10.1021/ja3059606.
- [329] O’boyle, N. M.; Tenderholt, A. L.; Langner, K. M. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 839–845, doi:10.1002/jcc.20823.
- [330] Ning, Y.-C. *Interpretation of organic spectra: S. 79-84*; Wiley: Hoboken and NJ, 2011.
- [331] Sanchez, A. M.; Barra, M.; Rossi, R. H. d. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1604–1609, doi:10.1021/jo982069j.
- [332] Sanchez, A.; Rossi, R. H. d. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2094–2096, doi:10.1021/jo00060a026.
- [333] Sanchez, A. M.; Rossi, R. H. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2974–2976, doi:10.1021/jo00115a010.
- [334] Genies, E.; Penneau, J.; Lapkowski, M. *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *260*, 145–156, doi:10.1016/0022-0728(89)87106-2.
- [335] Bentley, T.; Richards, D. J.; Hutchings, M. G. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5261–5264, doi:10.1016/S0040-4039(00)85185-0.
- [336] Nepraš, M.; Titz, M.; Nečas, M.; Luňák, S.; Hrdina, R.; Lyčka, A. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1988**, *53*, 213–226, doi:10.1135/cccc19880213.
- [337] Dubois, J.; Monvernay, A.; Lacaze, P. *Electrochim. Acta* **1970**, *15*, 315–323, doi:10.1016/0013-4686(70)80024-X.
- [338] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, 2nd ed.; Wiley: New York, 2001.

- [339] Chang, J. P.; Fung, E. Y.; Curtis, J. C. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4233–4241, doi:10.1021/ic00243a034.
- [340] Chen, Y. J.; Kao, C.-H.; Lin, S. J.; Tai, C.-C.; Kwan, K. S. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 189–194, doi:10.1021/ic990839j.
- [341] Lambert, C.; Nöll, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 2039–2043, doi:10.1039/B207736A.
- [342] Cave, R. J.; Newton, M. D. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *249*, 15–19, doi:10.1016/0009-2614(95)01310-5.
- [343] Cave, R. J.; Newton, M. D. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9213, doi:10.1063/1.474023.
- [344] Galus, Z.; Adams, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2061–2065, doi:10.1021/ja00870a010.
- [345] Galus, Z.; Lee, H.; Adams, R. N. *J. Electroanal. Chem.* **1963**, *5*, 17–22, doi:10.1016/0022-0728(63)80087-X.
- [346] Mizoguchi, T.; Adams, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2058–2061, doi:10.1021/ja00870a009.
- [347] Zoulis, N.; Efstathiou, C. *Anal. Chim. Acta* **1988**, *204*, 201–211, doi:10.1016/S0003-2670(00)86359-X.
- [348] van Walree, C. A.; Franssen, O.; Marsman, A. W.; Flipse, M. C.; Jenneskens, L. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 799–808, doi:10.1039/A604603G.
- [349] Barlow, S.; Risko, C.; Chung, S.-J.; Tucker, N. M.; Coropceanu, V.; Jones, S. C.; Levi, Z.; Brédas, J.-L.; Marder, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16900–16911, doi:10.1021/ja054136e.
- [350] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie: 94 Tabellen: S. 138*, 3rd ed.; Thieme schafft Wissen; Thieme: Stuttgart, 1987.
- [351] Suzuki, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, *33*, 389–396, doi:10.1246/bcsj.33.389.
- [352] Barbara, P. F.; Rand, S. D.; Rentzepis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2156–2162, doi:10.1021/ja00399a003.
- [353] Banerjee, M.; Emond, S. J.; Lindeman, S. V.; Rathore, R. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8054–8061, doi:10.1021/jo701474y.
- [354] Jana, D.; Ghorai, B. K. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 196–199, doi:10.1016/j.tetlet.2011.11.012.

- [355] Zijlstra, R. W. J.; van Duijnen, P. T.; Feringa, B. L.; Steffen, T.; Duppen, K.; Wiersma, D. A. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9828–9836, doi:10.1021/jp971763k.
- [356] Debroy, P.; Lindeman, S. V.; Rathore, R. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2080–2087, doi:10.1021/jo802579f.
- [357] Marsden, J. A.; Miller, J. J.; Shirtcliff, L. D.; Haley, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2464–2476, doi:10.1021/ja044175a.
- [358] Shustova, N. B.; Ong, T.-C.; Cozzolino, A. F.; Michaelis, V. K.; Griffin, R. G.; Dinca, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15061–15070, doi:10.1021/ja306042w.
- [359] Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361, doi:10.1039/C1CS15113D.
- [360] Shi, J.; Chang, N.; Li, C.; Mei, J.; Deng, C.; Luo, X.; Liu, Z.; Bo, Z.; Dong, Y. Q.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10675, doi:10.1039/C2CC35641D.
- [361] Liu, Y.; Chen, S.; Lam, J. W. Y.; Lu, P.; Kwok, R. T. K.; Mahtab, F.; Kwok, H. S.; Tang, B. Z. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2536–2544, doi:10.1021/cm2003269.
- [362] Kapadia, P. P.; Ditzler, L. R.; Baltrusaitis, J.; Swenson, D. C.; Tivanski, A. V.; Pigge, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8490–8493, doi:10.1021/ja203001z.
- [363] Meier, C. R.; Jick, S. S.; Derby, L. E.; Vasilakis, C.; Jick, H. *The Lancet* **1998**, *351*, 1451–1467, doi:10.1016/S0140-6736(97)11423-4.
- [364] Ammar, F.; Savéant, J. *J. Electroanal. Chem.* **1973**, *47*, 115–125, doi:10.1016/S0022-0728(73)80351-1.
- [365] Muzyka, J. L.; Fox, M. A. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4549–4552, doi:10.1021/jo00014a044.
- [366] Schreivogel, A.; Maurer, J.; Winter, R.; Baro, A.; Laschat, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 3395–3404, doi:10.1002/ejoc.200600123.
- [367] Wolf, M. O.; Fox, H. H.; Fox, M. A. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 287–294, doi:10.1021/jo951027h.
- [368] Phelps, J.; Bard, A. J. *J. Electroanal. Chem.* **1976**, *68*, 313–335, doi:10.1016/S0022-0728(76)80272-0.
- [369] Boudon, C.; Gisselbrecht, J.; Gross, M.; Anthony, J.; Boldi, A.; Faust, R.; Lange, T.; Philp, D.; van Loon, J.-D.; Diederich, F. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *394*, 187–197, doi:10.1016/0022-0728(95)03977-O.
- [370] Shultz, D. A.; Fox, M. A. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1047–1051, doi:10.1021/jo00290a043.

- [371] Barbosa, F.; Péron, V.; Gescheidt, G.; Fürstner, A. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8806–8814, doi:10.1021/jo980920o.
- [372] Ohnesorge, W. E.; Stuart, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4531–4536, doi:10.1021/ja00747a032.
- [373] Bock, H.; Näther, C.; Havlas, Z. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1111, doi:10.1039/c39950001111.
- [374] Linseis, M. Tetrakis(para-ethynylphenyl)ethen als Baustein für Mehrkernkomplexe des Rutheniums. Ph.D. thesis, Universität Regensburg, Regensburg, 2007.
- [375] Diederich, F. *Chem. Commun.* **2001**, 219–227, doi:10.1039/B009180o.
- [376] Phelan, N. F.; Orchin, M. *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 633, doi:10.1021/ed045p633.
- [377] Solomon, G. C.; Andrews, D. Q.; Goldsmith, R. H.; Hansen, T.; Wasielewski, M. R.; van Duyne, R. P.; Ratner, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17301–17308, doi:10.1021/ja8044053.
- [378] Borden, W. T.; Davidson, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4587–4594, doi:10.1021/ja00456a010.
- [379] Bard, A. J.; Phelps, J. *J. Electroanal. Chem.* **1970**, *25*, A2–A5, doi:10.1016/S0022-0728(70)80055-9.
- [380] Hünig, S.; Kemmer, M.; Wenner, H.; Barbosa, F.; Gescheidt, G.; Perepichka, I. F.; Bäuerle, P.; Emge, A.; Peters, K. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2618–2632, doi:10.1002/1521-3765(20000717)6:14<2618::AID-CHEM2618>3.0.CO;2-W.
- [381] Flynn, A. B.; Ogilvie, W. W. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4698–4745, doi:10.1021/cr050051k.
- [382] Peterson, D. J. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 780–784, doi:10.1021/jo01266a061.
- [383] Barros, J. C.; Souza, A. L. F. d.; Lima, P. G. d.; da Silva, J. F. M.; Antunes, O. A. C. *Appl. Organometal. Chem.* **2008**, *22*, 249–252, doi:10.1002/aoc.1385.
- [384] Zhou, C.; Larock, R. C. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3765–3777, doi:10.1021/jo048265+.
- [385] Nunes, C.; Steffens, D.; Monteiro, A. *Synlett* **2007**, *2007*, 0103–0106, doi:10.1055/s-2006-956467.
- [386] Zhou, C.; Emrich, D. E.; Larock, R. C. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1579–1582, doi:10.1021/ol034435d.
- [387] Zhou, C.; Larock, R. C. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3184–3191, doi:10.1021/jo060104d.

- [388] Daik, R.; James Feast, W.; S.Batsanov, A.; A.K.Howard, J. *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1047–1049, doi:10.1039/A805208E.
- [389] Yuan, W. Z.; Yu, Z.-Q.; Tang, Y.; Lam, J. W. Y.; Xie, N.; Lu, P.; Chen, E.-Q.; Tang, B. Z. *Macromolecules* **2011**, *44*, 9618–9628, doi:10.1021/ma2021979.
- [390] Wang, J.; Mei, J.; Hu, R.; Sun, J. Z.; Qin, A.; Tang, B. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9956–9966, doi:10.1021/ja208883h.
- [391] Rieke, R. D.; Bales, S. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1775–1781, doi:10.1021/ja00813a021.
- [392] Zhou, Z.; Xue, W. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 599–603, doi:10.1016/j.jorganchem.2008.12.021.
- [393] Negishi, E.-i.; King, A. O.; Tour, J. M.; Tam, W. W.; Stevens, R. V. *Org. Synth.* **1986**, *64*, 44, doi:10.1002/0471264180.os064.06.
- [394] Doisneau, G.; Balavoine, G.; Fillebeen-Khan, T. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *425*, 113–117, doi:10.1016/0022-328X(92)80026-T.
- [395] Mills, N. S.; Tirla, C.; Benish, M. A.; Rakowitz, A. J.; Bebell, L. M.; Hurd, C. M. M.; Bria, A. L. M. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10709–10716, doi:10.1021/jo051599u.
- [396] Zhao, Z.; Chen, S.; Lam, J. W. Y.; Jim, C. K. W.; Chan, C. Y. K.; Wang, Z.; Lu, P.; Deng, C.; Kwok, H. S.; Ma, Y.; Tang, B. Z. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7963–7972, doi:10.1021/jp910728x.
- [397] Yuan, W. Z.; Mahtab, F.; Gong, Y.; Yu, Z.-Q.; Lu, P.; Tang, Y.; Lam, J. W. Y.; Zhu, C.; Tang, B. Z. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10472, doi:10.1039/C2JM30620D.
- [398] Tanaka, Y.; Ozawa, T.; Inagaki, A.; Akita, M. *Dalton Trans.* **2007**, 928, doi:10.1039/b614803d.
- [399] Hoekstra, A.; Vos, A. *Acta Crystallogr. B Struct. Crystallogr. Cryst Chem* **1975**, *31*, 1716–1721, doi:10.1107/S0567740875005973.
- [400] Hua, G.; Li, Y.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D. *Dalton Trans.* **2007**, 1477, doi:10.1039/b702818k.
- [401] Amir-Ebrahimi, V.; Choplin, A.; Demaison, J.; Roussy, G. *J. Mol. Spectrosc.* **1981**, *89*, 42–52, doi:10.1016/0022-2852(81)90158-2.
- [402] Leigh, W. J.; Arnold, D. R. *Can. J. Chem.* **1981**, *59*, 3061–3075, doi:10.1139/v81-448.
- [403] Evans, D. H. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2113–2144, doi:10.1021/cr068066L.

- [404] Cserhegyi, A.; Jagur-Grodzinski, J.; Szwarc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1892–1895, doi:10.1021/ja01036a002.
- [405] Garst, J. F.; Zabolotny, E. R.; Cole, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2257–2261, doi:10.1021/ja01065a031.
- [406] Roberts, R. C.; Szwarc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5542–5548, doi:10.1021/ja00952a004.
- [407] Szwarc, M. Chemistry of Radical-Ions. In *Progress in Physical Organic Chemistry*; Streitwieser, A., Taft, R. W., Eds.; Progress in Physical Organic Chemistry; John Wiley & Sons, Inc: Hoboken and NJ and USA, 1968; Vol. 6; pp 323–438.
- [408] Szwarc, M. *Acc. Chem. Res.* **1969**, *2*, 87–96, doi:10.1021/ar50015a004.
- [409] Bock, H.; Ruppert, K.; Fenske, D. *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1717–1719, doi:10.1002/ange.19891011223.
- [410] Suzuki, H.; Koyano, K.; Shida, T.; Kira, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 2794–2800, doi:10.1246/bcsj.52.2794.
- [411] Bruschi, M.; Giuffreda, M. G.; Lüthi, H. P. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4216–4227, doi:10.1002/1521-3765(20020916)8:18<4216::AID-CHEM4216>3.0.CO;2-8.
- [412] Bruschi, M.; Giuffreda, M. G.; Lüthi, H. P. *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 511–519, doi:10.1002/cphc.200400202.
- [413] Limacher, P. A.; Lüthi, H. P. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 477–486, doi:10.1002/wcms.16.
- [414] Xi, B.; Liu, I. P.-C.; Xu, G.-L.; Choudhuri, M. M. R.; DeRosa, M. C.; Crutchley, R. J.; Ren, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15094–15104, doi:10.1021/ja204813h.
- [415] Kocherzhenko, A. A.; Siebbeles, L. D. A.; Grozema, F. C. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1753–1756, doi:10.1021/jz200535j.
- [416] Bildstein, B.; Denifl, P.; Wurst, K.; Andre, M.; Baumgarten, M.; Friedrich, J.; Ellmerer-Mueller, E. *Organometallics* **1995**, *14*, 4334–4342, doi:10.1021/om00009a042.
- [417] Jiao, J.; Long, G. J.; Rebbouh, L.; Grandjean, F.; Beatty, A. M.; Fehner, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17819–17831, doi:10.1021/ja0550935.
- [418] Noviandri, I.; Brown, K. N.; Fleming, D. S.; Gulyas, P. T.; Lay, P. A.; Masters, A. F.; Phillips, L. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6713–6722, doi:10.1021/jp991381+.

- [419] Rodríguez, G. J.; Martin-Villamil, R.; Lafuente, A. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1021–1032, doi:10.1016/S0040-4020(02)01628-9.
- [420] Sengupta, S.; Bhattacharyya, S.; Kumar Sadhukhan, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 275–278, doi:10.1039/A705652D.
- [421] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Spectral Database for Organic Compounds SDBS: SDBS No. 2310HPM-02-025. 13.06.2013; http://sdb.s.riondb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_disp.cgi?sdbno=2310.
- [422] Mouriès, V.; Waschbüsch, R.; Carran, J.; Savignac, P. *Synthesis* **1998**, *1998*, 271–274, doi:10.1055/s-1998-2037.
- [423] Kabalka, G. W.; Wang, L.; Pagni, R. M. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 8017–8028, doi:10.1016/S0040-4020(01)00774-8.
- [424] Li, Y. Z.; Kirby, J. P.; George, M. W.; Poliakoff, M.; Schuster, G. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8092–8098, doi:10.1021/ja00232a022.

Abbildungsverzeichnis

1.1. Grenzorbitale des Komplexes $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{CH}=\text{HC}-\text{Ph})]$	5
2.1. Definition der Bindungsparameter <i>para</i> -substituierter Aromaten nach Kochi.	34
2.2. <i>ORTEP</i> -Darstellung der Molekülstruktur von <i>KS-E</i> im Kristall.	35
2.3. Darstellung der Packungsmuster im Kristall von <i>KS-E</i>	37
2.4. <i>ORTEP</i> -Darstellung der Molekülstruktur von <i>KS-mono</i> im Kristall.	39
2.5. Darstellung der Packungsdiagramme im Kristall von <i>KS-mono</i>	41
2.6. <i>ORTEP</i> -Darstellung der Molekülstruktur von <i>Z-St-Br</i> im Kristall.	42
2.7. Darstellung des Packungsmusters der <i>Z-St-Br</i> -Moleküle im Kristall.	45
2.8. <i>ORTEP</i> -Darstellung der Molekülstruktur von <i>KS-Z</i> im Kristall.	46
2.9. Darstellung der Packungsmuster im Kristall von <i>KS-Z</i>	48
2.10. <i>ORTEP</i> -Darstellung der Molekülstruktur von <i>Z-Cyclo</i> im Kristall.	50
2.11. Darstellung des Packungsdiagramms der <i>Z-Cyclo</i> -Moleküle im Kristall.	52
2.12. <i>ORTEP</i> -Darstellung der Molekülstruktur von <i>KS-cyclo</i> im Kristall.	54
2.13. <i>ORTEP</i> -Darstellung der Cyclohexen-Konformere im Kristall von <i>KS-cyclo</i>	56
2.14. Darstellung der Packungsdiagramme im Kristall von <i>KS-cyclo</i>	57
2.15. <i>IR</i> - und Raman-Spektren der Rutheniumvinyl-substituierten Diphenylethene <i>KS-E</i> und <i>KS-Z</i>	59
2.16. <i>UV/Vis</i> -Spektren der ethinylsubstituierten Diphenylethene.	63
2.17. <i>UV/Vis</i> -Spektren der Rutheniumvinyl-substituierten Diphenylethene.	65
2.18. Cyclovoltammogramme der Rutheniumvinyl-substituierten Diphenylethene.	68
2.19. Vergleich von simulierten und gemessenen Cyclovoltammogrammen der Ruthe- niumvinyl-substituierten Diphenylethene <i>KS-E</i> und <i>KS-cyclo</i>	76
2.20. Änderung der <i>IR</i> -Spektren der Rutheniumvinyl-substituierten Diphenylethene bei der Oxidation zum jeweiligen Radikalkation.	80
2.21. Änderung der <i>IR</i> -Spektren von <i>KS-E</i> und <i>KS-cyclo</i> bei der Oxidation der Radikalkationen zu den Dikationen.	80
2.22. Änderung der <i>UV/Vis/NIR</i> -Spektren der Rutheniumvinyl-substituierten Diphe- nylethene bei der Oxidation zum jeweiligen Radikalkation.	87
2.23. Änderung der <i>UV/Vis/NIR</i> -Spektren von <i>KS-E</i> und <i>KS-cyclo</i> bei der Oxidation der Radikalkationen zu den Dikationen.	87
2.24. <i>ESR</i> -Spektren der drei Radikalkationen von <i>KS-mono</i> , <i>KS-E</i> und <i>KS-cyclo</i>	92
2.25. Verlauf der Isomerisierung von <i>KS-Z</i>	95

2.26. Änderung der Absorption während der Isomerisierung von KS-Z	96
2.27. Auftragung der anfänglichen Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Konzentrationen an $FcPF_6$ bzw. KS-Z und der Konzentration des Radikalkations gegen die $FcPF_6$ -Konzentration bei $\Delta E_{1/2} = 100$ mV.	98
2.28. Auftragung der anfänglichen Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Konzentration und des relativen Reaktionsverlaufs gegen die Zeit.	99
2.29. Konzentrationsprofil für eine Oxidation von KS-E in Abhängigkeit vom Potential.	103
2.30. Nichtlineare Kurvenanpassung der <i>IR</i> -Spektren der Radikalkationen von KS-E und KS-mono	104
2.31. Definition des $\Delta\rho$ -Parameters nach Atwood und Geiger.	105
2.32. Nichtlineare Kurvenanpassung der <i>UV/Vis/NIR</i> -Spektren der Radikalkationen von KS-E und KS-mono	108
2.33. Nichtlineare Kurvenanpassung der <i>UV/Vis/NIR</i> -Spektren und der zusammengesetzten <i>UV/Vis/NIR/IR</i> -Spektren des Radikalkations von KS-cyclo	110
3.1. Mechanismen der thermischen Isomerisierung von (<i>Z</i>)-1,2-Diphenyldiazenen. . .	128
3.2. <i>ORTEP</i> -Darstellung der Molekülstruktur von KA-VA im Kristall.	133
3.3. Darstellung der Packungsdiagramme im Kristall von KA-VA	136
3.4. <i>UV/Vis</i> -Spektren der Diphenyldiazene in CH_2Cl_2	139
3.5. Cyclovoltammogramme der Diphenyldiazene.	143
3.6. Vergleich von simulierten und gemessenen Voltammogrammen von AB-A₂ und KA-VA	147
3.7. Änderung der <i>IR</i> -Spektren der Diphenyldiazene bei der Oxidation.	150
3.8. Nichtlineare Kurvenanpassung der <i>IR</i> -Spektren der Radikalkationen von KA-VA und KA-V₂	153
3.9. Änderung der <i>UV/Vis/NIR</i> -Spektren bei der Oxidation der Diphenyldiazene. . .	156
3.10. Nichtlineare Kurvenanpassung der <i>UV/Vis/NIR</i> -Spektren der Diphenyldiazene. .	159
3.11. Zeitlicher Verlauf der thermischen Isomerisierung von Z-AB-AE im 1H -NMR. .	162
3.12. Zeitlicher Verlauf der Integralintensitäten im 1H -NMR während der thermischen Isomerisierung von Z-AB-AE	163
3.13. Kurvenanpassung der Integralintensitäten im 1H -NMR-Spektren.	164
3.14. Zeitlicher Verlauf der thermischen Isomerisierung von Z-AB-AE im <i>IR</i>	167
3.15. Zeitlichen Verlauf der thermischen Isomerisierung von Z-AB-AE im <i>UV/Vis</i> und Anpassung des Verlaufs im <i>IR</i>	168
3.16. Berechnete und experimentelle <i>UV/Vis/NIR</i> -Spektren von AB-A₂ und [AB-A₂] $^{+}$ und Elektronendifferenzdichte zwischen Grund- und angeregtem Zustand. .	183
3.17. Berechnete und experimentelle <i>UV/Vis/NIR</i> -Spektren von KA-VA und [KA-VA] $^{+}$ und Elektronendifferenzdichte zwischen Grund- und angeregtem Zustand. .	185
3.18. Berechnete und experimentelle <i>UV/Vis/NIR</i> -Spektren von KA-V₂ und [KA-V₂] $^{+}$ und Elektronendifferenzdichte zwischen Grund- und angeregtem Zustand. .	186

3.19. Visualisierung der Elektronendifferenzdichte zwischen Grund- und angeregtem Zustand des langwelligsten elektronischen Übergangs und Spindichte der Radikalkationen der Diphenyldiazen.	194
3.20. Zweidimensionaler Schnitt durch die Energiehyperfläche nach dem Zweizustandsmodell für eine unsymmetrische, gemischtvalente Verbindung.	196
3.21. Molekülorbitalschemata der drei Diphenyldiazene und KS-E	202
4.1. <i>UV/Vis</i> -Spektren der Ethinyl- und Rutheniumvinyl-substituierten Tetraphenylethene	234
4.2. <i>ORTEP</i> -Darstellung der Molekülstruktur von KT-mono im Kristall.	238
4.3. Darstellung der Packungsdiagramme im Kristall von KT-mono	241
4.4. <i>ORTEP</i> -Darstellung der Molekülstruktur von KT-E im Kristall.	242
4.5. Darstellung der Packungsdiagramme im Kristall von KT-E	244
4.6. Cyclovoltammogramme der Rutheniumvinyl-substituierten Tetraphenylethene.	247
4.7. Vergleich von simulierten und gemessenen Cyclovoltammogrammen von KT-E und KT-gem	253
4.8. Cyclovoltammogramme und <i>Square-Wave</i> -Voltammogramme von KT-tetra bei verschiedenen Leitsalzkonzentrationen	255
4.9. Änderung der <i>IR</i> -Spektren der Rutheniumvinyl-substituierten Tetraphenylethene bei der Oxidation zum jeweiligen Radikalkation.	258
4.10. Änderung der <i>IR</i> -Spektren der Rutheniumvinyl-substituierten Tetraphenylethene bei der Oxidation der Radikalkationen zu den Dikationen.	259
4.11. Änderung der <i>IR</i> -Spektren von KT-gem , KT-tri , KT-tetra bei der Oxidation der Dikationen zu den Triationen bzw. der vierten Oxidation von KT-tetra	264
4.12. Nichtlineare Kurvenanpassung der <i>IR</i> -Spektren der Radikalkationen von KT-E und KT-gem und der Dikationen von KT-tri und KT-tetra	266
4.13. Änderung der <i>UV/Vis/NIR</i> -Spektren von KT-mono , KT-E , KT-gem , KT-Z , KT-tri und KT-tetra bei der Oxidation zum jeweiligen Radikalkation.	270
4.14. Änderung der <i>UV/Vis/NIR</i> -Spektren von KT-mono , KT-E , KT-gem , KT-Z , KT-tri und KT-tetra bei der Oxidation der Radikalkationen zu den Dikationen.	271
4.15. Änderung der <i>UV/Vis/NIR</i> -Spektren von KT-gem , KT-tri , KT-tetra bei der Oxidation der Dikationen zu den Triationen bzw. der vierten Oxidation von KT-tetra	276
4.16. Nichtlineare Kurvenanpassung der Isomerisierung in den <i>UV/Vis</i> -Spektren von KT-E und KT-Z	276
4.17. Nichtlineare Kurvenanpassung der <i>UV/Vis/NIR</i> -Spektren von [KT-E/Z] ⁺ , [KT-gem] ⁺ und [KT-tetra] ²⁺	279
4.18. Abbildung der berechneten Struktur von KT-tetra ^(PH₃) und [KT-tetra ^(PH₃)] ²⁺	284

5.1. Vergleich von simulierten und gemessenen Cyclovoltammogrammen von KS-E , KS-cyclo und KT-gem	303
5.2. Nichtlineare Kurvenanpassung der <i>IR</i> -Spektren der Radikalkationen von KS-E , KS-cyclo und KT-gem	305
5.3. Berechnete und experimentelle <i>UV/Vis/NIR</i> -Spektren von KA-VA und [KA-VA] ⁺ und Elektronendifferenzdichte zwischen Grund- und angeregtem Zustand.	307
A.1. ¹ H-NMR-Spektren von E-Mono (oben) und Z-Mono (unten).	361
A.2. ¹ H-NMR-Spektrum von E-St bei 300 MHz.	363
A.3. Änderung in den <i>IR</i> -Spektren bei der Reduktion der vollständig oxidierten Lösungen von AB-A₂	365
A.4. Änderung in den <i>UV/Vis/NIR</i> -Spektren bei der Reduktion der vollständig oxidierten Lösungen der Diphenyldiazene.	366
A.5. Änderung der <i>UV/Vis/NIR</i> -Spektren bei der Oxidation der KA-V₂ (korrekte Skalierung der der Bande bei 10 500 cm ⁻¹).	366
A.6. NOESY-Spektren des photostationären Zustands von E-AB-AE und Z-AB-AE	367
A.7. Vergleich von experimentellen und berechneten <i>IR</i> -Spektren von E-AB-AE	367
A.8. Berechnete und experimentelle <i>IR</i> -Spektren der Diphenyldiazene.	372
A.9. Berechnete und experimentelle <i>UV/Vis/NIR</i> -Spektren der Dikationen der Diphenyldiazene und Elektronendifferenzdichte zwischen Grund- und angeregtem Zustand.	376

Tabellenverzeichnis

2.1. Reaktionsbedingungen für die der Sonogashira-Kupplung zur Darstellung von E-St -TMS; <i>t</i> in h; <i>T</i> in °C.	19
2.2. ¹ H-NMR-Daten der (<i>E</i>)-Diphenylethene.	21
2.3. ¹ H-NMR-Daten der (<i>Z</i>)-Diphenylethene.	22
2.4. ¹³ C-NMR-Daten der (<i>Z</i>)-Diphenylethene.	23
2.5. ¹ H-NMR-Daten der Diphenylcyclohexene.	25
2.6. ¹³ C-NMR-Daten der Diphenylcyclohexene.	26
2.7. ¹³ C-NMR-Daten von E-Mono und Z-Mono ; Werte von E-Mono sind Lit.: ¹⁴³ entnommen.	28
2.8. ¹ H-NMR-Daten der Rutheniumvinyl-substituierten Diphenylethene.	31
2.9. ¹³ C-NMR-Daten der Rutheniumvinyl-substituierten Diphenylethene.	32
2.10. ¹³ C-NMR- und ³¹ P-NMR-Daten der Rutheniumvinyl-substituierten Diphenylethene.	32
2.11. Mittelwerte der Strukturparameter der in der CSD-Datenbank aufgeführten <i>para</i> -substituierten Diphenylethene.	33
2.12. Bindungslängen und -winkel in der Molekülstruktur von KS-E	36
2.13. Bindungslängen und -winkel in der Molekülstruktur von KS-mono	40
2.14. Bindungslängen und -winkel in der Molekülstruktur von Z-St-Br	43
2.15. Bindungslängen und -winkel in der Molekülstruktur von KS-Z	47
2.16. Bindungslängen und -winkel in der Molekülstruktur von Z-Cyclo	51
2.17. Bindungslängen und -winkel in der Molekülstruktur von KS-cyclo	55
2.18. Peakmaxima in den Schwingungsspektren der Rutheniumvinyl-substituierten Diphenylethene.	61
2.19. Elektronische Übergänge der ethinylsubstituierten Diphenylethene.	64
2.20. Elektronische Übergänge der Rutheniumvinyl-substituierten Diphenylethene.	67
2.21. Oxidationspotentiale und elektrodenkinetische Parameter der ersten Oxidationswelle der Rutheniumvinyl-substituierten Diphenylethene.	70
2.22. Oxidationspotentiale und elektrodenkinetische Parameter der zweiten Oxidationswelle der Rutheniumvinyl-substituierten Diphenylethene	71
2.23. Ergebnisse der digitalen Simulation der Voltammogramme von KS-E und KS-cyclo	78
2.24. Absorptionsmaxima der bei der <i>IR-SEC</i> -Messung beobachteten Schwingungsbanden.	82
2.25. Bandenmaxima und Extinktionskoeffizienten der elektronischen Übergänge der Rutheniumvinyl-substituierten Diphenylethene in ihren Oxidationszuständen	89

2.26. Ergebnisse der <i>ESR</i> -spektroskopischen Untersuchungen an [<i>KS-mono</i>] ⁺ , [<i>KS-E</i>] ⁺ und [<i>KS-cyclo</i>] ⁺	91
2.27. Durch nichtlineare Kurvenanpassung ermittelte Werte der CO-Bandenverschiebung.	106
2.28. Hush-Bandenanalyse der langwelligen <i>Vis/NIR</i> -Banden Radikalkationen von <i>KS-E</i> und <i>KS-cyclo</i>	113
3.1. ¹ H-NMR-Daten der unterschiedlich substituierten Diphenyldiazene.	132
3.2. ¹³ C-NMR- und ³¹ P-NMR-Daten der unterschiedlich substituierten Diphenyldiazene.	132
3.3. ¹³ C-NMR-Daten der unterschiedlich substituierten Diphenyldiazene.	133
3.4. Bindungslängen und -winkel in der Molekülstruktur von <i>KA-VA</i>	134
3.5. Peakmaxima in den <i>IR</i> -Spektren der unterschiedlich substituierten Diphenyldiazene.	137
3.6. Elektronische Übergänge der unterschiedlich substituierten Diphenyldiazene. . . .	140
3.7. Oxidationspotentiale und elektrodenkinetische Parameter der unterschiedlich substituierten Diphenyldiazene.	145
3.8. Ergebnisse der digitalen Simulation der Voltammogramme von <i>AB-A₂</i> und <i>KA-VA</i>	148
3.9. Absorptionsmaxima der bei der <i>IR-SEC</i> -Messung beobachteten Schwingungsbänder.	152
3.10. Durch nichtlineare Kurvenanpassung ermittelte Werte der CO-Bandenverschiebung	154
3.11. Bandenmaxima und Extinktionskoeffizienten der elektronischen Übergänge der unterschiedlich substituierten Diphenyldiazene in ihren Oxidationszuständen . . .	157
3.12. Durch nichtlineare Kurvenanpassung ermittelte Bandenmaxima und Extinktionskoeffizienten der elektronischen Übergänge der unterschiedlich substituierten Diphenyldiazene in ihren Oxidationszuständen.	160
3.13. Berechnete Strukturparameter von <i>E-AB-AE</i> und <i>Z-AB-AE</i> in seinen Oxidationszuständen.	170
3.14. Berechnete Strukturparameter von <i>AB-A₂</i> in seinen Oxidationszuständen. . . .	172
3.15. Berechnete Strukturparameter von <i>KA-VA</i> in seinen Oxidationszuständen. . . .	173
3.16. Berechnete Strukturparameter von <i>KA-V₂</i> in seinen Oxidationszuständen. . . .	174
3.17. Orbitalkoeffizienten der Neutralverbindung und des Radikalkations von <i>AB-A₂</i> .	175
3.18. Orbitalkoeffizienten der Neutralverbindung und des Radikalkations von <i>KA-VA</i> ^(Me)	176
3.19. Orbitalkoeffizienten der Neutralverbindung und des Radikalkations von <i>KA-V₂</i> ^(Me)	177
3.20. Berechnete und experimentelle Schwingungsfrequenzen der unterschiedlich substituierten Diphenyldiazene.	179
3.21. Berechnete und durch nichtlineare Kurvenanpassung ermittelte Werte der CO-Bandenverschiebungen.	195
3.22. Hush-Bandenanalyse der langwelligen <i>Vis/NIR</i> -Banden Radikalkationen von <i>AB-A₂</i> , <i>KA-VA</i> und <i>KA-V₂</i>	199
4.1. ¹ H-NMR-Daten der Tetraphenylethene.	225

4.2.	^{13}C -NMR-Daten der Tetraphenylethene.	226
4.3.	^1H -NMR-Daten der Rutheniumvinyl-substituierten Tetraphenylethene.	229
4.4.	^{13}C -NMR- und ^{31}P -NMR-Daten der Rutheniumvinyl-substituierten Tetraphenylethene.	230
4.5.	^{13}C -NMR-Daten der Rutheniumvinyl-substituierten Tetraphenylethene.	230
4.6.	Peakmaxima der <i>IR</i> -Spektren der unterschiedlich substituierten Tetraphenylethene.	232
4.7.	Elektronische Übergänge der unterschiedlich substituierten Tetraphenylethene.	236
4.8.	Bindungslängen und -winkel in der Molekülstruktur von <i>KT-mono</i>	239
4.9.	Bindungslängen und -winkel in der Molekülstruktur von <i>KT-E</i>	243
4.10.	Oxidationspotentiale und elektrodenkinetische Parameter der ersten Oxidationswelle der Rutheniumvinyl-substituierten Tetraphenylethene.	249
4.11.	Oxidationspotentiale und elektrodenkinetische Parameter der zweiten Oxidationswelle der Rutheniumvinyl-substituierten Tetraphenylethene.	250
4.12.	Ergebnisse der digitalen Simulation der Voltammogramme von <i>KT-E</i> und <i>KT-gem</i>	254
4.13.	Absorptionsmaxima der bei der <i>IR-SEC</i> -Messung beobachteten Schwingungsbanden.	261
4.14.	Absorptionsmaxima der bei der <i>IR-SEC</i> -Messung von <i>KT-tetra</i> beobachteten Schwingungsbanden.	262
4.15.	Durch nichtlineare Kurvenanpassung ermittelte Werte der CO-Bandenverschiebung.	265
4.16.	Bandenmaxima und Extinktionskoeffizienten der elektronischen Übergänge der Rutheniumvinyl-substituierten Tetraphenylethene in ihren Oxidationszuständen	273
4.17.	Hush-Bandenanalyse der langwelligen <i>Vis/NIR</i> -Banden Radikalkationen von <i>KT-E/Z</i> und <i>KT-gem</i>	278
A.1.	Bindungs- und Torsionswinkel im Cyclohexenring von <i>KS-cyclo</i>	362
A.2.	Durch <i>NLCF</i> ermittelte <i>UV/Vis/NIR</i> -Banden von <i>KS-mono</i>	363
A.3.	Durch <i>NLCF</i> ermittelte <i>UV/Vis/NIR</i> -Banden von <i>KS-E</i>	364
A.4.	Durch <i>NLCF</i> ermittelte <i>UV/Vis/NIR</i> -Banden von <i>KS-cyclo</i>	364
A.5.	^1H -NMR -Daten der beiden Isomere von <i>AB-A₂</i>	365
A.6.	Orbitalkoeffizienten der Dikationen von <i>AB-A₂</i>	368
A.7.	Orbitalkoeffizienten der Dikationen von <i>KA-VA^(Me)</i>	369
A.8.	Orbitalkoeffizienten des symmetrischen Radikalkations von <i>KA-V₂^(Me)</i>	370
A.9.	Orbitalkoeffizienten der Dikationen von <i>KA-V₂^(Me)</i>	371
A.10.	Zusammensetzung der elektronischen Übergänge von <i>AB-A₂</i> in seinen drei Oxidationszuständen.	373
A.11.	Zusammensetzung der elektronischen Übergänge von <i>KA-VA</i> in seinen drei Oxidationszuständen.	374
A.12.	Zusammensetzung der elektronischen Übergänge von <i>KA-V₂</i> in seinen drei Oxidationszuständen.	375
A.13.	Strukturparameter der Verbindungen.	378

Verzeichnis der Schemata

1.1. Mechanismus der Hydrometallierung terminaler Alkine mit Ruthenium- oder Osmiumhydrid-Komplexen.	2
1.2. Reaktionen der Rutheniumvinyl-Komplexe	3
1.3. Aufbau gemischtvalenter Verbindungen nach Launay.	6
1.4. Elektronentransferübergänge in gemischtvalent Verbindungen.	7
1.5. Bisher zur Untersuchung von elektronischer Kommunikation eingesetzte zweifach Rutheniumvinyl-substituierte Systeme.	8
2.1. Bekannte Diphenylethen-verbrückte Systeme die zur Untersuchung von elektronischer Kommunikation eingesetzt wurden.	13
2.2. In dieser Arbeit untersuchte Rutheniumvinyl-substituierte Diphenylethene. . . .	14
2.3. Versuchte Synthese von E-St-TMS	18
2.4. Synthese von E-St	19
2.5. Synthese von Z-St	22
2.6. Versuchte Synthese von 1,6-Bis(4-iodphenyl)hexan-1,6-dion.	24
2.7. Synthese von Z-Cyclo	24
2.8. Synthese von E-Mono und Z-Mono	27
2.9. Dargestellte Rutheniumvinyl-substituierte Diphenylethene.	30
2.10. Mechanismus 1 - elektrokatalytische Isomerisierung: kationisch, unimolekular . .	94
2.11. Mechanismus 2 - elektrokatalytische Isomerisierung: kationisch, bimolekular. . .	94
2.12. Mechanismus 3 - elektrokatalytische Isomerisierung: Dianionen.	98
2.13. Mechanismus 4 - nachgelagerte Isomerisierung.	100
2.14. Mechanismus 5 - konzertierte Isomerisierung.	100
3.1. In dieser Arbeit untersuchte Dialkylamino- und Rutheniumvinyl-substituierte Diphenyldiazene.	130
4.1. Mögliche Konjugationspfade in vierfach substituierten Ethenen nach Diederich. .	213
4.2. „Alike“ und „Disjoint“-Konjugation in 1,1'- und (<i>E</i>)-1,2-Diethinylen.	214
4.3. Synthese von TPE-E	218
4.4. Synthese von TPE-Z	220
4.5. Synthese von TPE-gem	221
4.6. Synthese von TPE-mono	222
4.7. Synthese von TPE-tri	223

4.8. In dieser Arbeit untersuchte Rutheniumvinyl-substituierte Tetraphenylethene. . .	227
4.9. Zum Vergleich herangezogene (<i>TPE</i>)-Verbindungen.	281
4.10. Mögliche Konjugationspfade in vierfach substituierten Ethenen nach Diederich. .	291
4.11. Resonanzformeln des Dikations von <i>KT-tetra</i>	293
5.1. Mögliche Konjugationspfade in vierfach substituierten Ethenen nach Diederich. .	301
5.2. In dieser Arbeit untersuchte Rutheniumvinyl-substituierte Diphenylethene. . . .	302
5.3. In dieser Arbeit untersuchte Rutheniumvinyl-substituierte Tetraphenylethene. . .	304
5.4. In dieser Arbeit untersuchte Dialkylamino- und Rutheniumvinyl-substituierte Diphenyldiazene.	306

Abkürzungsverzeichnis

1,2-DPC	1,2-Diphenyl-cyclohex-1-en
(E)-1,2-AB	(E)-1,2-Diphenyldiazen
(E)-1,2-St	(E)-1,2-Diphenylethen
(Z)-1,2-AB	(Z)-1,2-Diphenyldiazen
(Z)-1,2-St	(Z)-1,2-Diphenylethen
A	Kopplungskonstante (<i>ESR</i>)
Abb.	Abbildung
Ac	Acetyl-Gruppe
AIE	Aggregation Induced Emission
BCS-Modell	Brunschwig-Creutz-Sutin-Modell
ca.	zirka
cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien
CR	Ladungsresonanz
CT	Ladungstransfer
d	Dublett (NMR)
d.h.	das heißt
dm	Dublett von Multipletts (NMR)
DME	1,2-Dimethoxyethan
δ	chemische Verschiebung (NMR)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan
ϵ	molarer Extinktionskoeffizient (<i>UV/Vis</i>)
Et	Ethyl-Gruppe
ET	Elektronentransfer
ESR	Elektronenspinresonanz
Fc	Ferrocen [Bis(η^5 -cyclopentadienyl)eisen]
Fc*	Decamethylferrocen [Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)eisen]
GC	Gaschromatographie
HFS	Hyperfeinaufspaltungen
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation
HOMO	höchstes besetztes Molekülobital
HOSO	höchstes besetztes Spinobital
HSQC	heteronuclear single quantum coherence
IR	Infrarot-Bereich des elektromagnetischen Spektrums
J	Kopplungskonstante (NMR)
IVCT	Inter-Valenz-Ladungs-Transfer
ⁱPr	Isopropyl-Gruppe
λ_{max}	Absorptionsmaximum (<i>UV/Vis</i>)

LDA	Lithiumdiisopropylamid
<i>LLCT</i>	Ligand-Valenz-Charge-Transfer
<i>LMCT</i>	Ligand-Metall-Charge-Transfer
<i>LUMO</i>	niedrigstes unbesetztes Molekülobital
<i>LUSO</i>	niedrigstes unbesetztes Spinobital
m	Multipllett (NMR), medium (<i>IR</i>)
M	Multiplizität (NMR)
Me	Methyl-Gruppe
<i>MLCT</i>	Metall-Valenz-Charge-Transfer
<i>MMCT</i>	Metall-Metall-Charge-Transfer
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl-Gruppe
NHE	Normalwasserstoff-Elektrode
<i>NIR</i>	naher Infrarot-Bereich des elektromagnetischen Spektrums
<i>NLCF</i>	nichtlineare Kurvenanpassung
NMR	magnetische Kernresonanz
<i>NOESY</i>	Kern-Overhauser Spektroskopie
OLED	organische Leuchtdiode
Ph	Phenyl-Gruppe
s.	siehe
q	Quartett (NMR)
s	Singulett (NMR), stark (<i>IR</i>)
sh	Schulter (<i>UV/Vis</i>)
SOMO	einfach besetztes Molekülorbital
t	Triplett (NMR)
Tab.	Tabelle
<i>t</i> Bu	<i>t</i> -Butyl-Gruppe
<i>TD DFT</i>	zeitabhängige <i>DFT</i>
THF	Tetrahydrofuran
TMSA	Trimethylsilylacetylen
<i>TPE</i>	Tetraphenylethen
<i>UV</i>	ultravioletter Bereich des elektromagnetischen Spektrums
<i>v</i>	Vorschubgeschwindigkeit (CV)
Verb.	Verbindung
vgl.	vergleiche
<i>Vis</i>	sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums
vt	virtuelle Triplett (NMR)
w	schwach (<i>IR</i>)
<i>vs.</i>	gegen
z.B.	zum Beispiel

Besonders danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Rainer Winter für die spannenden Themen, die stete Unterstützung und seinen unermüdlichen Einsatz um die bestmöglichen Arbeitsbedingungen zu ermöglichen.

Für die Einführung in die Kunst der Spektroelektrochemie möchte ich Dr. Jörg Maurer meinen besonderen Dank aussprechen.

Prof. Dr. Stanislav Zálaiš für die Unterstützung bei den quantenchemischen Berechnungen.

Den Mitarbeitern des Arbeitskreises Winter in Regensburg und in Konstanz: Dr. Jadranka Cubrilo, Markus Pichlmaier, Dr. Mikhail Butovskiy, Dr. Florian Pevny, Dr. Phillipp Mücke, Raphael Kreitner, Dr. Konrad Kowalski, Mathias Rank, Walther Polit, Evelyn Wuttke, Andrej Jackel, Stefan Scheerer, Fabian Geist, Bernhard Weibert, Gernot Haug, Helmut Dietrich, Udo Dölling und Karin Hoch.

Dr. Jan-Roger Kutta für die Bereitstellung der Leuchtdiode zur Untersuchung der Photoisomerisierung der Diphenyldiazene und die fruchtbaren Diskussionen. Der gesamten NMR-Abteilung der Universität Regensburg Georgine Stühler, Anette Schramm, Fritz Kastner und Dr. Thomas Burgemeister für ihre Kompetenz und ihr Engagement.

Allen Mitarbeitern der wissenschaftlichen Werkstätten der Universität Regensburg. Dr. Manfred Zabel und Dr. Alexander V. Virovets für die Lösung der Strukturen.

Außerdem möchte ich mich bei meinem Kommilitonen Doris Wetzel, Jochen Weh, Stephanie Beyvers, Doris Conrad und Christine Schmelzer bedanken, die mich durchs Studium begleitet haben.

Für die gute Laborgemeinschaft und Freundschaft, und die anregenden Diskussionen, danke ich insbesondere meinem Laborkollegen Dr. Mikhail Butovskiy.

Allen Mitgliedern der TSA d. TG Landshut für die langjährige Freundschaft und die willkommene Ablenkung.

Irene und Nikolaus Schmelzer danke ich für die stete Unterstützung.

Besonderen Dank gilt meinen Eltern Anna und Johann Linseis sowie meinen Schwestern Verena Linseis und Martina Zunhamer die immer an mich geglaubt haben.

Meiner Partnerin Christine Schmelzer einfach für alles. Emilia für jedes kleine Lächeln an jedem Tag